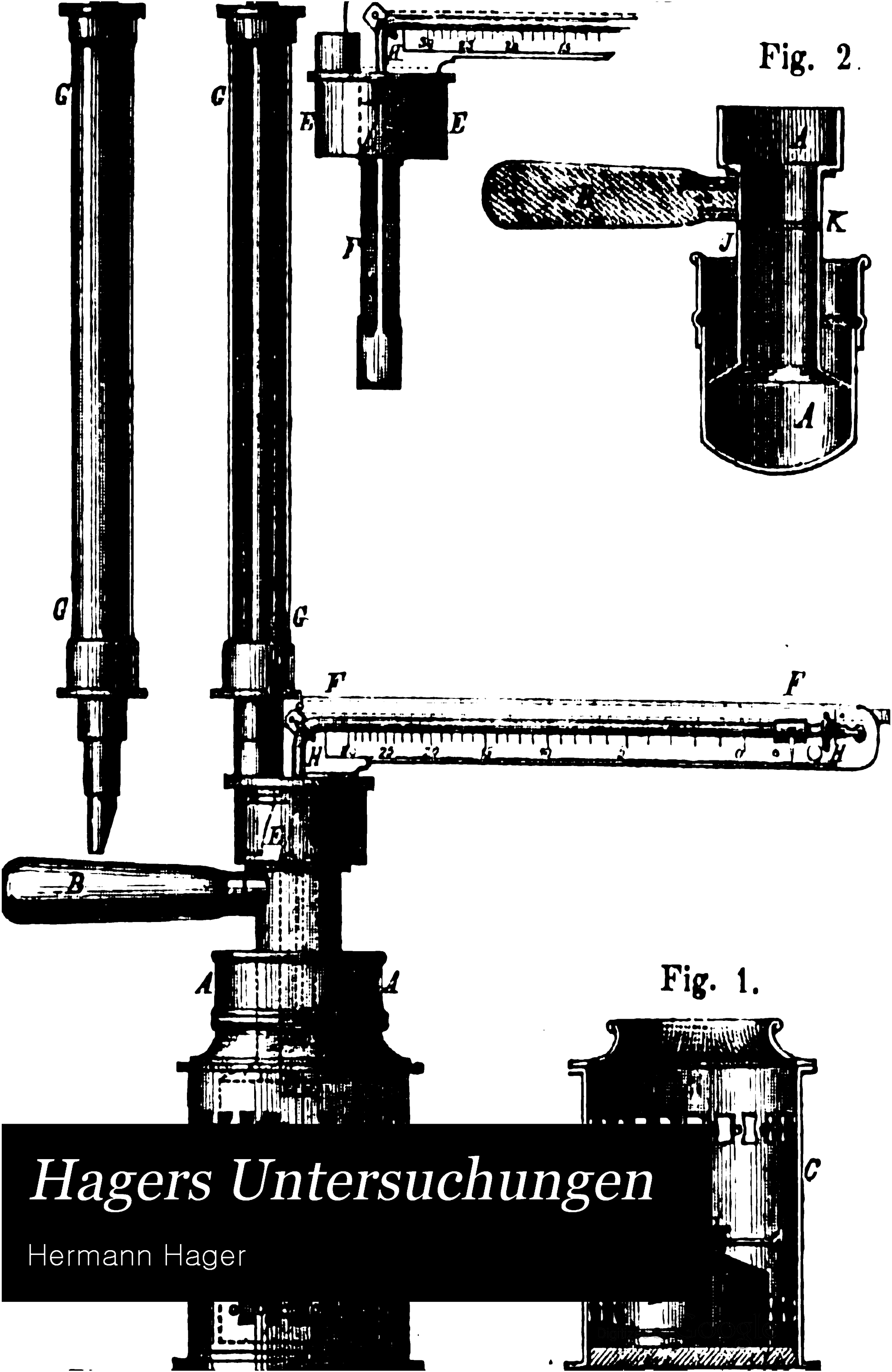
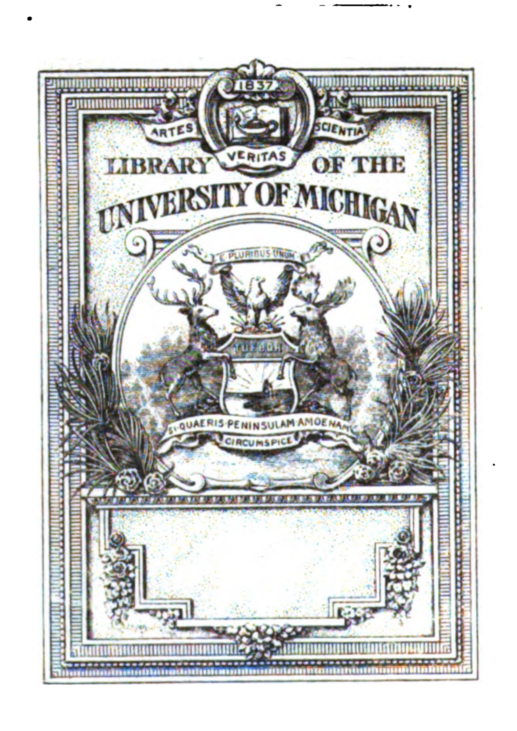

Fig. 2.
Fig. 1.
Hagers Untersuchungen
Hermann Hager


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Bouk

Untersuchungen.

Ein Handbuch

der

Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung

aller Handelswaaren,

Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc.

Von

Dr. Hermann Hager.

Mit zahlreichen Holzschnitten.

II. BAND.

Leipzig.
Ernst Günther's Verlag.
1874.

Kohlenstoff, C=6, quantitativ zu bestimmen ist hauptsächlich Gegenstand der Elementaranalyse und kommt nur in einigen wenigen Fällen der chemisch-technischen Untersuchungen in Betracht, wie z. B. bei der Analyse der Eisensorten als chemisch gebundener Kohlenstoff und als Graphit (vergl. S. 172, 173), ferner bei der Werthbestimmung des Graphits, der organischen und mineralischen Kohlen, einiger Dungstoffe und der Ackererde. Der Kohlenstoff kommt in der Natur, ausser als Diamant, nie rein vor und ist mit mineralischen und organischen Stoffen mehr oder weniger gemischt. Unter Kohle versteht man jeden kohlenstoffreichen, mehr oder weniger schwarzen Rückstand, welcher durch Glühung organischer Substanzen erhalten wird. Sie ist geruch- und geschmacklos, verglimmt beim Glühen an der Luft und hinterlässt ihre mineralischen Beimischungen als Asche. Da viele organische Stoffe vor der Vorkohlung schmelzen, so hinterbleibt in diesem Falle eine mehr oder weniger glänzende Kohle. Die Kohle ist im Allgemeinen charakterisirt durch folgendes Verhalten: durch Unlöslichkeit in Lösungen der Alkalien und Säuren, durch Unverbrennlichkeit oder Feuerbeständigkeit in geschlossenen Gefässen, Verbrennlichkeit*) bei Luftzutritt zu Kohlensäure, Verpuffung in Berührung mit schmelzendem Salpeter, reducirende Wirkung auf Oxyde. Der zu Kohlensäure oxydirte Kohlenstoff wird als Kohlensäure gewogen.

Der Nachweis von Kohlenstoff in seinen Verbindungen geschieht (abgesehen von dem Verfahren der Elementaranalyse) durch Glühen mit Kupferoxyd oder Bleichromat, oder durch Kochen mit einer gesättigten Kalibichromatlösung und conc. Schwefelsäure und Leiten der gebildeten Kohlensäure in eine Lösung von Aetzbaryt oder Aetzkalk oder in eine ammoniakalische Lösung von Baryt- oder Kalksalzen, oder in Bleiessig.

Graphit, Wasserblei, Reissblei (*Plumbago*), bildet tafelförmige oder unförmliche oder nierenförmige Stücke von metallisch-glänzender grauer bis schwarzer Farbe. Er fühlt sich weich und fettig an, ist abfärbend, weich, blätterig, undurchsichtig und giebt auf Papier einen dunkelbleifarbenen Strich. Spec. Gew. 1,8—2,2. Er enthält 75—97 Kohlenstoff und an natürlichen Beimischungen 2—6 Proc. Kieselsäure, 1—4 Proc. Eisen, Mangan, Kalkerde, Thonerde, Wasser. Der künstliche, welcher beim Erstarren eines mit Kohlenstoff übersättigten Roheisens entsteht,

*) Graphit ist sehr schwer verbrennlich.



bildet oft gut ausgebildete rhomboëdrische Tafeln, ist überhaupt härter und im Ganzen reiner als der natürliche. Eine der reinsten Sorten natürlichen Graphits ist der Cornwallgraphit mit einem Kohlenstoffgehalt von 95—97 Proc. Der wenig geschätzte spanische zeigt ein ins bronzefarbene übergehendes Grau und ist mehr körnig, der gute Ceylongraphit ist durch ein feinblättriges Gefüge ausgezeichnet, der sogenannte geschlämmte bildet mehr schwarzgraue, schwach metallisch glänzende Stücke oder ein solches Pulver.

Der Graphit ist um so werthvoller, je reiner er ist, je weniger er fremde Beimischungen enthält. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes und der Menge der Aschenbestandtheile sind daher die beiden hauptsächlichsten Zwecke der Graphitanalyse. Da sich die Graphitkohle sehr schwer verbrennen lässt, die oxydirende Wirkung eines Gemisches von Kalichlorat und conc. Salpetersäure bis zu ihrer Vollendung 4—6 Tage in Anspruch nimmt, so ist es rathsam, zwei oder drei der unten angegebenen Methoden der Untersuchung anzuwenden und die Resultate mit einander zu vergleichen. Der Graphit ist in allen Fällen in ein möglichst zartes Pulver zu verwandeln, am besten in einem Achat- oder Porcellanmörser unter Befeuchten mit verdünntem Weingeist. Das Pulver wird bei 80—90° ausgetrocknet, gewogen, dann einen halben Tag bei 200—250° getrocknet und der Gewichtsverlust als Feuchtigkeits- oder Wassergehalt notirt. — 1) Von dem bei 200° getrockneten Graphitpulver mischt man 1 Grm. mit 5 Grm. eines Gemisches aus 1 Th. Kalinitrat und 4 Th. wasserfreiem Natroncarbonat, erhitzt bis zur Schmelzung und dann bis zur schwachen Rothgluth. Die Schmelze löst man in Wasser, lässt die Graphitkohle absetzen, sammelt sie in einem Filter und behandelt sie bei gelinder Digestionswärme mit 25proc. Salzsäure, welcher man $^1/_{20}$ Volum 25proc. Salpetersäure zugesetzt hat. Endlich wird die Graphitkohle mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Ihr Gewicht $\times$1,05 repräsentirt ziemlich nahe den Kohlenstoffgehalt des Graphits. — 2) Der ausgetrocknete staubfeine Graphit wird (nach *Gintl*) mit der 30fachen Menge trocknen geglühten Bleioxyds gemischt und 1,5—3 Grm. dieses Gemisches in ein 10—12 Centim. langes, circa 1 Centim. weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gebracht, das einerseits zugeschmolzen und zu einer mässigen Kugel aufgeblasen ist. Es wird nun die erwähnte Menge des Gemisches in die kugelige Erweiterung eingeführt und das Gesammtgewicht des Gemisches und des Glasrohres notirt, hierauf wird das Rohr vor einer Gebläselampe oder mit Hilfe einer guten Löthrohrflamme so stark und so lange erhitzt, bis sein Inhalt völlig geschmolzen und kein Schäumen desselben mehr wahrnehmbar ist. Nach Beendigung dieser Operation, die einen Zeitaufwand von 15—20 Minuten erfordert, lässt man das Rohr völlig erkalten und wägt abermals. Der sich ergebende Gewichtsverlust ist Kohlensäure, aus deren Menge man den Kohlenstoffgehalt berechnet: $CO^2 \times 0,27273 = C$. Während der Operation des Schmelzens kann man das betreffende Rohr, welches man, da blos das eine Ende zu erhitzen nöthig ist, am besten mit blosser Hand hält, ein wenig neigen und fleissig drehen, damit die Verbrennung möglichst beschleunigt werde. War der Graphit völlig trocken

und hat man reines, gut geglühtes Bleioxyd verwendet, so sollen die Resultate dieser Methode völlig genau sein. — 3) Man mischt (nach *Gintl*) eine gewogene Menge des zu untersuchenden feinpulverigen Graphits, der zu diesem Ende nicht getrocknet zu sein braucht, aufs Innigste mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Kali, trägt das Gemenge in einen Porcellantiegel ein und erhitzt und glüht so lange, bis kein unveränderter Graphit mehr wahrnehmbar ist. Die erhaltene Schmelze, welche nun allen Kohlenstoff des Graphits als Kohlensäure enthält, kann behufs der Bestimmung derselben, entweder in einen Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat gebracht, die Kohlensäure darin durch Zersetzung mit Salpetersäure ausgetrieben und aus dem Verluste bestimmt werden, oder aber man kann in der wässrigen Lösung der Schmelze durch Fällen mittelst Chlorcalciumlösung die Kohlensäure als Kalksalz fällen, und die Menge desselben auf gewöhnliche Weise bestimmen. Auch hier ist die Menge der gefundenen Kohlensäure, beziehungsweise des kohlensauren Kalkes, das Maass des Kohlenstoffgehaltes in dem betreffenden Graphit. Diese leicht ausführbare Methode giebt ganz brauchbare Resultate. Der Einfluss, welchen der Siliciumgehalt des betreffenden Graphits auf die Richtigkeit der erhaltenen Zahlen auszuüben vermag, fällt bei der Bestimmung der entstandenen Kohlensäuremenge aus dem Gewichtsverluste völlig ausser Betracht. Indessen hat man bei Anwendung dieser Methode nicht selten damit zu kämpfen, dass Graphitsorten vorkommen, die beim Schmelzen mit Salpeter nur äusserst langsam eine vollständige Oxydation erfahren, so dass man oft genöthigt ist, das Glühen der Masse durch längere Zeit hindurch fortzusetzen. Es ist dies ein Umstand, der diese Methode zu einer minder empfehlenswerthen macht, als die sub 1, und es möchte sich diese zweite nur dann besonders zur Anwendung empfehlen, wo es sich ausser der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes auch gleichzeitig um die Bestimmung der Eisen- und Siliciummengen handelt, welche sich in diesem Falle ziemlich leicht zugleich bestimmen lassen. — 4) Der fein zertheilte entwässerte und gewogene Graphit (circa 0,5 Grm.) wird (nach *Stolba*) in einem Platintiegel, welcher mit einem durchbohrten, übergreifenden Platindeckel bedeckt ist, der stärksten Hitze einer Lampe (der einfachen *Bunsen*'schen Gaslampe) ausgesetzt. Der Deckel hat in der Mitte eine runde Oeffnung von circa 5 Millim. Durchmesser und wird auf den geneigten Tiegel so aufgesetzt, dass die Oeffnung des Tiegels etwa zu $^1/_4$ unbedeckt bleibt. Hierdurch entsteht ein lebhafter Luftzug im Tiegel und da auch die Hitze hinreichend hoch ist, verbrennt der Kohlenstoff des Graphits nach und nach vollständig, es ist jedoch nothwendig, die Oberfläche des Graphits zeitweilig zu erneuern. Dies geschieht durch Mischen mit einem Platindraht. Zur Verbrennung von 0,5 Grm. Graphit gehören 3—4 Stunden Zeit. Diese Methode hat das Angenehme, dass die Mineralstoffe in einer Form zurückbleiben, die ihre genaue Untersuchung ermöglicht, was wichtig ist, weil die Beschaffenheit der fremdartigen Beimengungen für manche Zwecke die Anwendung des Graphits entscheidet. Versuche, die Verbrennung des Graphits im Platintiegel dadurch zu beschleunigen, dass man Sauerstoff zuleitet, geben nicht immer ein günstiges Resultat.

Entweder werden die Mineralstoffe mit dem Gasstrome zum Theil fortgerissen, oder sie schmelzen zu Kügelchen, welche in ihrem Innern Graphit einhüllen. Bei Anwendung dieser Methode ist zu beachten, dass sie den Kohlenstoffgehalt (aus der Differenz berechnet) um ein weniges höher liefert, als er wirklich ist. Der Grund hiervon ist der, dass manche im Graphit enthaltenen Silicate die letzten Wasserantheile nur bei sehr anhaltendem Glühen abtreten, und ferner enthalten namentlich die schuppigen Graphitsorten Glimmer, der wegen seines Fluorgehaltes beim Glühen etwas Fluorkiesel entwickelt. Da der Platintiegel bei anhaltendem Glühen einen Gewichtsverlust erleidet, so muss dieser bestimmt und in Rechnung gebracht werden.

5) Zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs und des Graphits in den Eisensorten sind schon S. 172 u. 173 Methoden angegeben, denen noch die in neuerer Zeit von *Boussingault* (Compt. rend. Tom. 66 u. *Fres.* Zeitschr. f. anal. Ch. 10. Jahrg.) angegebene hier anzureihen ist. Das feine Eisenpulver wird mit der 15fachen Menge Quecksilberchlorid und Wasser zu einem Brei gemacht, eine halbe Stunde im Achatmörser zerrieben, mit Wasser verdünnt, in ein Becherglas gebracht und bei 90—100° digerirt. Nach dem Filtriren und dem Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser wird letzterer in einem Platinschiffchen in einem trocknen Wasserstoffgasstrome allmählig bis fast zur Rothgluth erhitzt, um das Quecksilberchlorür zu verflüchtigen, erkaltet gewogen, dann an der Luft bei einer die Rothgluth nicht übersteigenden Temperatur erhitzt. Der chemisch gebunden gewesene Kohlenstoff entzündet sich hierbei und verbrennt unter Zurücklassung des Graphits, der eine Verbrennung im Sauerstoffstrome erfordert.

Kohlenoxyd, CO, ist ein farbloses, auch geruch- und geschmackloses, permanentes Gas von 0,967 spec. Gew. (1 Liter wiegt 1,251 Grm.), welches sich gegen Reagenspapiere indifferent verhält, die Verbrennung nicht unterhält, angezündet mit bläulicher Flamme zu Kohlensäure verbrennt, zu 1 Vol. mit $^1/_2$ Vol. Sauerstoff gemengt angezündet detonirt und 1 Vol. Kohlensäure bildet. Es wirkt eingeathmet giftig. 100 Vol. kaltes Wasser vermögen nur 3 Vol. des Gases, 100 Vol. Weingeist aber 20 Vol. zu absorbiren. Reichlich wird das Kohlenoxydgas von schmelzendem Kalium, am reichlichsten aber von Lösungen der Kupferoxydulsalze oder des Kupferchlorürs in Salzsäure (oder in Ammon), oder von einer Kupferoxydulsulfitlösung absorbirt und durch Erwärmen aus diesen Lösungen wiederum ausgetrieben. — Es entsteht beim Verbrennen des Holzes, der Kohlen, der Kohlehydrate unter unzureichendem Luftzutritte, beim Glühen von Metalloxyden mit Kohle in ganz oder zum Theil geschlossenen Gefässen, bei Einwirkung glühender Kohlen auf Wasserdampf oder Kohlensäure; bei der Einwirkung von warmer conc. Schwefelsäure auf Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure und andere organische Substanzen, beim Erhitzen von Ferrocyankalium oder anderen Cyanüren mit conc. Schwefelsäure. Es ist ferner eines der Produkte der trocknen Destillation organischer Substanzen. — Specielle Reactionen auf Kohlenoxydgas fehlen. Mit heisser Kalilauge in Berührung wird das Gas allmählig absorbirt und in Ameisensäure über-

geführt (2CO u. KO,HO geb. KO,C^2HO^3). — Palladiumchlorürlösung wird von durchstreichendem Kohlenoxydgase unter Abscheidung von metallischem Palladium zersetzt. Mit dieser Lösung getränktes Papier wird geschwärzt. Da Ammon und Schwefelwasserstoff diese Farbenreaction auch hervorbringen, so ist die Luftart vorher durch eine Bleiacetatlösung oder besser durch verdünnten Bleiessig und verdünnte Schwefelsäure zu führen.

Die Bestimmung des Kohlenoxydgases kann entweder auf eudiometrischem Wege geschehen, indem man es mit Sauerstoff verbrennt und die gebildete Kohlensäure an Kali bindet und bestimmt, oder gasometrisch, wenn man die in einem graduirten Cylinder eingeschlossene Luft, nachdem sie durch Kalihydrat von Kohlensäure, durch Pyrogallussäure und Kalihydrat von Sauerstoff befreit ist, mit einer mit Kupferchlorür durchtränkten Kugel von Papiermaché in Berührung bringt.

Vergiftung. Da das Kohlenoxyd, schon zu 1 Proc. der Luft beigemischt und mit dieser geathmet, schwere Vergiftungssymptome erzeugt, so ist erklärlich, dass es für sich oder mit wenig Luft gemischt, sofort tödtet. Die meisten frei- und unfreiwilligen Vergiftungen mit diesem Gase entstehen in Folge des zu frühen Schliessens der Ofenklappen (durch Kohlendunst). Die an Kohlenoxyd reichen Hochofengase werden von den Arbeitern sorgsam gemieden, es sind aber auch damit schon Vergiftungen vorgekommen. In Windöfen, in welchen ein mattes Kohlenfeuer brennt (solche Oefen werden in pharm., chem., metallurg. Laboratien benutzt), in den Wärmkohlenpfannen und Becken wird viel Kohlenoxydgas erzeugt. Die giftige Wirkung des eingeathmeten Leuchtgases beruht hauptsächlich in einem Gehalt dieses Gases an Kohlenstoffoxyd. Das Kohlenoxydgas wird durch die Lungen in das Blut übergeführt, wo es den Sauerstoff verdrängt und dadurch giftig wirkt. Symptome der Vergiftung sind Kopfweh, Schwindel, Uebelkeit, Erbrechen, Brustbeengung, Ohnmacht, Betäubung, Tod. — Gegenmittel sind frische Luft, künstliche Respiration, kalte Wasserbegiessungen, Sauerstoffaufathmen, Transfusion normalen Blutes. — Der Leichenbefund ergiebt meist starke Leichenstarre, halb geschlossene Augen mit erweiterter Pupille, kirschrothes und dünnflüssiges Blut, spät eintretende, auf die kirschrothe Farbe des Blutes wenig verändernd einwirkende Verwesung. Die Farbe des Blutes hält sich bis zu einer Woche, wird auch nicht modificirt, wenn Kohlensäure in das Blut geleitet wird. Beim Erwärmen im Wasserbade coagulirt zwar das kohlenoxydhaltige Blut, aber unter Bewahrung einer ziegelrothen Farbe, während normales Blut unter denselben Umständen ein graubraunes Coagulum liefert. — Chemischer Nachweis. Wird Kohlenstickstoffblut mit einem doppelten Volum Natronlauge von 1,3 spec. Gew. durchschüttelt, so entsteht eine gelatinöse rothe Mischung, von welcher eine dünne Schicht auf eine weisse Porcellanfläche aufgestrichen, roth erscheint. Unter denselben Umständen bildet normales Blut eine fast schwarze Masse, welche in dünner Schicht auf Porcellan graubraun ist. Unter denselben Umständen färbt Kalilauge das Kohlenoxydblut mennigroth, normales Blut schmutzig-grün. — Mit Salmiaklösung färbt sich Kohlenoxydblut hellroth, normales Blut kirschroth. — Chlorcalciumlösung färbt schön-roth bis carmoisinroth, nor-

males Blut oder Blut nach einer Blausäurevergiftung schmutzig-braun. — Eine Mischung aus 2,5 Th. 25proc. Chlorcalciumlösung und 2 Th. Natronlauge von 1,3 spec. Gew. mit Kohlenoxydblut verrieben, erzeugt eine carminrothe Färbung, bei normalem Blute eine hellbraune bis braunrothe Färbung, oft mit grünlichem Schein (*Sonnenschein*). — Spectroskopischer Nachweis. Kohlenoxydblut, stark verdünnt, zeigt im Spectralapparat 2 Absorptionsstreifen, fast so wie gewöhnliches Blut, diese Streifen können aber durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium nicht zum Verschwinden gebracht werden. Bei gewöhnlichem Blut verschwindet unter denselben Verhältnissen der eine Streifen und der andere ist an eine Stelle versetzt, welche zwischen beiden Streifen liegt.

Kohlensäure, CO^2=22 (fixe Luft), ist ein steter Bestandtheil der atmosphärischen Luft, in welcher sie durchschnittlich 0,05 Volumproc. beträgt. In grösseren Mengen findet man sie da, wo bei mangelhaftem Luftwechsel Thiere athmen, Samen keimen (bei der Malzbereitung), Flüssigkeiten gähren, Feuer brennen. Sie strömt auch aus dem Erdboden, besonders in vulkanischen Gegenden, in Menge hervor und füllt Höhlen, Brunnen, Schachte, tiefe Keller. Sie bildet ein farbloses, condensirbares, nicht brennbares Gas von nicht unangenehm stechend säuerlichem Geruch und Geschmack. Sie ist nicht brennbar, untauglich zum Athmen, von 1,520 spec. Gew. (bei 0^0 und 760^{mm} Barometerst.). 1000 CC. wiegen 1,9781 Grm. und 1 Grm. Kohlensäure fasst (bei 0^0 und 760^{mm} Barom.) 505,52 CC. (Ausdehnungscoëfficient = 0,369087). Wasser vermag bei mittl. Temp. und unter gewöhnlichem Luftdrucke ungefähr ein gleiches Vol. Kohlensäure zu absorbiren. Diese ertheilt dem Wasser eine schwach saure Reaction, welche sich auf Lackmus vorübergehend äussert. Nur durch Erhitzen des Wassers bis fast zum Kochen wird die absorbirte Kohlensäure vollständig wieder ausgetrieben. Weingeist, Benzin, Petroleum absorbiren die Kohlensäure in weit reichlicherer Menge. Aetzkalien, besonders Aetzkali, trocken oder in Lösung, absorbiren Kohlensäuregas leicht und vollständig unter Bildung von Alkalicarbonat. — Kohlensäure wird in gasiger Form aus allen Carbonaten frei, wenn auf diese stärkere Säuren einwirken. Aus Flüssigkeiten entweicht sie hierbei unter Aufbrausen und Aufschäumen. — Von den Carbonaten (Kohlensäurensalzen) sind nur die mit einer Alkalibase in Wasser löslich. Die Monocarbonate der fixen Alkalien reagiren stark alkalisch und erzeugen in allen Metalloxydlösungen Niederschläge, von welchen diejenigen mit Kalk-, Baryt-, Strontianerde, Magnesia*) Monocarbonate, die mit Schwermetalloxyden meist Subcarbonate sind. Die Niederschläge in Lösungen von Thonerde, Antimonoxyd, Uranoxyd und Eisenoxyd sind keine Carbonate, sondern nur Oxydhydrate. Durch Erhitzen werden jene Monocarbonate der Alkalien nicht zersetzt. Die in Wasser unlöslichen Carbonate der

*) Aus kalter Magnesialösung fällt Magnesiamonocarbonat, aus warmer Lösung ein Subcarbonat. Ueber das Verhalten des Ammoncarbonats zu Magnesiasalzen vergl. S. 133.



Erden und mehrerer Schwermetalloxyde sind in kohlensäurehaltigem Wasser mehr oder weniger löslich; diese Lösungen lassen aber beim Stehen an der Luft oder beim Aufkochen, wodurch die freie Kohlensäure ausgetrieben wird, das Carbonat wieder fallen. Die Carbonate der Erden (Baryt- und Strontiancarbonat ausgenommen) lassen sich durch starke Glühhitze (leichter bei Gegenwart von Kohle), diejenigen der Schwermetalloxyde durch eine geringere Hitze zersetzen. — Nur die Alkalien bilden mit der Kohlensäure Bicarbonate, welche äusserst schwach alkalisch reagiren. Ihre Lösungen fällen die Lösungen von Salzen der Erden und Schwermetalloxyde nicht oder nur unvollständig (Thonerde, Antimonoxyd, Uranoxyd, Eisenoxyd jedoch vollständig als Oxydhydrate). Beim Kochen ihrer Lösungen verwandeln sich die Bicarbonate der fixen Alkalien in Monocarbonate, im trocknen Zustande erfordern sie hierzu eine stärkere Hitze, selbst bis zum Glühen.

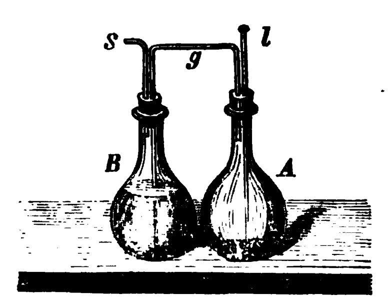
Die Lösungen der Monocarbonate der fixen Alkalien erzeugen in Lösungen der Kalk-, Baryt-, Blei-, Silbersalze etc. weisse, in Essigsäure und Salpetersäure leichtlösliche Niederschläge, welche Carbonate sind, mit Quecksilberchloridlösung aber einen ziegelrothen Niederschlag von Quecksilberoxyd. Die Bicarbonate der fixen Alkalien erzeugen in neutralen Magnesiasalzlösungen keinen Niederschlag, mit Quecksilberchloridlösung einen erst nach und nach entstehenden weissen Niederschlag (vergl. auch S. 73).

Alle Carbonate oder deren nicht zu verdünnte Lösungen sind daran zu erkennen, dass sie beim Uebergiessen oder Mischen mit starken flüssigen Säuren aufbrausen, das dabei entwickelte Gas keinen besonderen Geruch äussert, dasselbe aber, in Kalkwasser oder Barytwasser oder Bleiessig oder in mit Aetzammon versetzte dünne Lösungen von Chlorbaryum oder Chlorcalcium geleitet, sofort eine weisse Trübung oder Fällung erzeugt. Einige natürliche Carbonate, z. B. Spatheisenstein, Dolomit, erfordern ein Erwärmen mit einer conc. Mineralsäure, wenn aus ihnen Kohlensäure frei gemacht werden soll. Aufbrausen und Gasentwickelung bei Einwirkung starker Säuern findet statt bei Sulfiten (vergl. S. 492), Cyanaten (Cyansäuresalzen). Letztere entwickeln mit starken Säuren ebenfalls Kohlensäure, jedoch durch den eigenthümlich scharfen Geruch beigemischten Cyansäuredampfes charakterisirt. Neben Kohlensäure entsteht hier zugleich ein Ammonsalz (vergl. S. 571).

Kohlensäure, Bestimmung und Trennung etc. Es giebt hierzu viele Methoden, von denen hier die gebräuchlichsten angeführt werden sollen. 1) Bestimmung nach dem Volum. Hierher gehört der später, S. 15, erwähnte *Scheibler*'sche Apparat. Oder man fängt die Kohlensäure über Quecksilber auf. — 2) Bestimmung der Kohlensäure nach dem Gewicht. — a) Das Kohlensäuregas oder das Gasgemisch wird behufs der Entwässerung über Chlorcalcium geleitet und über Quecksilber aufgefangen, wo man es mit einem genau tarirten Glasgefäss, welches Kalihydrat enthält und mit dünnem Handschuhleder überbunden ist, einige Stunden in Berührung lässt. Das Mehrgewicht des tarirten Glasgefässes

entspricht der Kohlensäuremenge. — b) Bequemer ist es, das Gasgemisch (nach dem Volum bestimmt) oder das aus einem Carbonat durch Erhitzen oder durch verd. Schwefelsäure und Erwärmen bis zum Kochen entwickelte Gas in eine klare ammoniakalische Chlorbaryumlösung oder auch in Kalkwasser zu leiten und das abgeschiedene Carbonat als solches oder als Sulfat zu wägen. Das Barytcarbonat setzt sich zum Theil an die Wandung des Gefässes fest an. Man giesst die Lösung durch ein genässtes Filter, wäscht die mit Carbonat besetzten Flächen mit Wasser behutsam ab und das Filter mit Wasser aus und löst das Carbonat mit verd. Salzsäure, um dann mit verd. Schwefelsäure zu fällen (vergl. S. 99). — $BaO,CO^2 \times 0,22336 = CO^2$; — $CaO,CO^2 \times 0,44 = CO^2$; — $BaO,SO^3 \times 0,18885 = CO^2$. — c) Carbonate, welche nur schwierig von einer Säure oder durch Hitze zersetzt werden können, erhitzt man mit einer 5fachen Menge Kalibisulfat und leitet das Gas in ammoniakalische Barytsalzlösung. Ist das Carbonat frei von in der Hitze flüchtigen Bestandtheilen, so kann man auch mit einer mehrfachen Menge entwässertem Borax schmelzen und die Kohlensäure aus dem Glühverlust berechnen. — 3) Bestimmung der Kohlensäure aus dem Verlust. Sie geschieht unter Anwendung verschiedener Apparate und beruht auf der Zersetzung der Carbonate durch Schwefel- oder Salzsäure und in der Bestimmung des Gewichtes der freigemachten und entwichenen Kohlensäure. — a) Kölbchenapparat von *Will* und *Fresenius*. Derselbe besteht aus zwei gleich grossen Kölbchen von je 30—50 CC. Capacität, durch enge Glasröhren in der Weise verbunden, wie Fig. 1 angiebt. Das Kölbchen *A* dient zur Aufnahme der Carbonatlösung oder des trocknen pulvrigen Carbonats, welches man, wenn es nicht feucht ist, mit circa 2 CC. Wasser übergiesst. Dem Kölbchen ist ein bis auf seinen Boden reichendes Luftrohr (*l*) aufgesetzt. Dasselbe wird an seinem äusseren Ende (bei *l*) mit etwas Harzcerat oder Wachs dicht geschlossen. Das Kölbchen *B* ist zu $^2/_3$ seines Rauminhaltes mit conc. Schwefelsäure beschickt, welche den Zweck hat, der durch *g* und *s* entweichenden Kohlensäure die Feuchtigkeit zu entziehen. Diese Schwefelsäure wird, bevor man sie in das Kölbchen eingiesst, mit Kohlensäure gesättigt, indem man sie in einem Bechergläschen mit circa 0,25 Grm. Natronbicarbonatpulver versetzt, umrührt und bedeckt $^1/_2$ Stunde stehen lässt, bis alle Kohlensäurebläschen verschwunden sind. Nachdem in das Kölbchen *A* das Carbonat, in *B* die Schwefelsäure eingefüllt ist, verbindet man beide Kölbchen, setzt den Wachspfropf auf das Rohr *l* auf und nimmt von dem ganzen Apparat und seinem Inhalt eine genaue Tara. Hierauf saugt man in Pausen von 5 zu 5 Minuten bei *s* Luft aus dem Apparat, in Folge dessen jedesmal

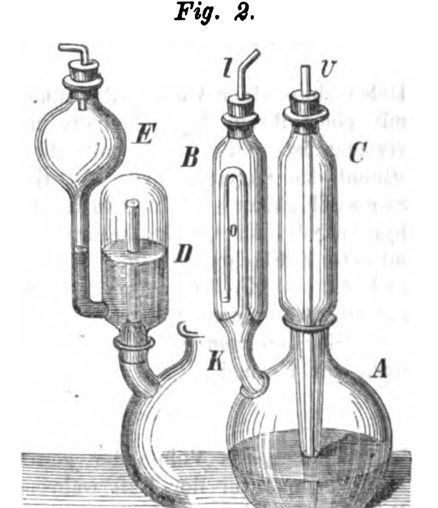
Fig. 1.



Kölbchenapparat von *Will* und *Fresenius*. $^1/_6$lin. Grösse.

ein Theil der Schwefelsäure aus *B* nach *A* übertritt und dort Kohlensäure freimacht, welche durch die Schwefelsäure tretend aus dem Saugrohr *s* entweicht. Ist das Carbonat im Kölbchen *A* zersetzt, d. h. findet beim Auffliessen von Schwefelsäure keine Kohlensäureentwickelung mehr statt, so beseitigt man den Wachspfropf, saugt durch das Rohr *s* alle Kohlensäure aus dem Apparat, ersetzt sie durch atmosphärische Luft und wägt den Apparat (incl. Wachspfropf). Man zieht nochmals Luft durch *s* aus und wägt wiederum, um zu erfahren, ob auch alles Kohlensäuregas entfernt wurde. Der Gewichtsverlust ist das Gewicht der freigemachten Kohlensäure. Die Resultate sind ziemlich genau. Will man aus diesem Gewichtsverlust in den Alkalicarbonaten den Alkaligehalt berechnen, so müssen dieselben als Monocarbonate vorliegen oder vorher durch Glühung in Monocarbonate verwandelt sein. — **b**) Der *Geissler*'sche Apparat erscheint von besserer Construction, giebt aber nicht genauere Resultate als der vorige, und hat das Unangenehme, leicht umzufallen, wenn er nicht in einen geeigneten Drahtfuss eingesetzt ist; er eignet sich aber für kohlensaure Basen, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden. Fig. 2 giebt eine bildliche Vorstellung. *A* ist der Kolben zur Aufnahme des Carbonats; *B* wird zu $^2/_3$ mit conc. Schwefelsäure beschickt, *C* mit Salzsäure. *C* ist in die Mündung des Kolbens *A* dicht eingeschliffen, reicht mit seinem verdünnten Ende bis auf den Boden von *A* und wird mit einem Kork geschlossen, durch welchen ein Luftrohr (*v*) geschoben ist, welches zugleich als Ventilschluss der Oeffnung am verjüngten unteren Ende der Pipette *C* dient. Dieses Luftrohr (*v*) wird wie bei dem *Will-Fresenius*'schen Apparat ebenfalls mit einem Harzcerat- oder Wachspfropfen geschlossen. Bei momentaner Hebung des Ventil- und Luftrohres *v* fliesst Salzsäure zum Carbonat und die freigemachte Kohlensäure tritt durch *K*, das gekrümmte Rohr *o* und durch die Schwefelsäure hindurch aus dem Luftrohr *l* heraus. Bei zu heftiger Kohlensäureentwickelung wird leicht etwas Schwefelsäure aus dem Luftrohr *l* herausgeschleudert, man hat daher dem Schwefelsäurebehälter auch die Einrichtung von *D* und *E* gegeben. Im Uebrigen kommen beim Gebrauch des Apparates die Cautelen zur Beachtung, wie sie unter **a** vom *Will-Fresenius*'schen Apparat angegeben sind. — **c**) *Weiler*'s Apparat besteht (Fig. 3) aus dem Kölbchen *A* zur Aufnahme des Carbonats, dem Salzsäuregefäss *C*, dem Chlorcalciumrohr *B* und den Luftröhren *l*

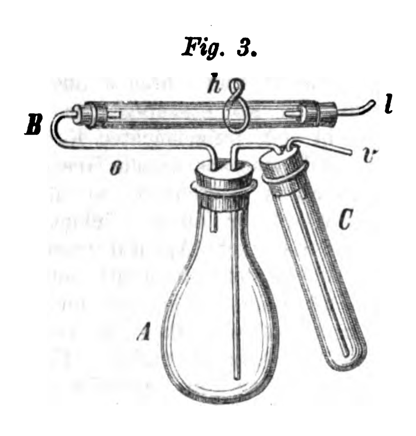
Fig. 2.



Geissler'scher Kohlensäurebestimmungsapparat. $^1/_3$ lin. Grösse.

und *v*. Der Apparat wird aufgehängt und ist daher mit einer Drahtschleife (*h*) versehen. Statt der conc. Schwefelsäure wird die Austrocknung der Koh lensäure durch geschmolzenes Chlorcalcium besorgt. Wird am Luftrohr *l* gesogen, so steigt Säure aus *C* nach *A* über etc. — 4) Volummetrisch bestimmt man die Kohlensäure in Monocarbonaten mittelst Normalschwefelsäure, Normalsalpetersäure oder Normaloxalsäure, also alkalimetrisch. — 5) In Monocarbonaten kann die Bestimmung auch in der Weise geschehen, dass man die Lösung, je nach der chemischen Stärke derselben mit einem Baryt-, Kalk- oder ammoniakalischen Ammonsalz versetzt und die Kohlensäure des ausgefällten Baryt- oder Kalkcarbonats volummetrisch nach 4 oder auf andere Weise bestimmt. Wo Sesqui- oder Bicarbonate vorliegen, macerirt man die Substanz oder mischt die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss einer Ammonsalzlösung (wie Ammonnitrat, Ammonsulfat), welche mit einer ihrem Ammongehalte ungefähr äquivalenten Menge Aetzammon versetzt ist, fällt dann mit dieser Flüssigkeit ein Barytsalz und bestimmt das Barytcarbonat. — 6) Trennung der Kohlensäure von Schwefligsäuregas. Dem Gasgemisch entzieht man letztere durch Bleihyperoxyd oder Quecksilberoxyd oder durch eine mit Schwefelsäure vermischte Kalibichromatlösung und sammelt die Kohlensäure mittelst Kalihydrats. — 7) Trennung von Schwefelwasserstoff. Letzteren entzieht man durch Silbernitrat oder Kupfersulfatlösung.

Fig. 3.



Weiler'scher Kohlensäurebestimmungs-apparat. $^1/_3$lin. Grösse.

Die Berechnung der gewogenen Kohlensäure auf Volumtheil geschieht nach der Formel:

$$V = v \times \frac{760(1 + 0{,}00369 \times t)}{b}$$

in welcher *v* das Volum der gewogenen Kohlensäure bei 0° und 760^{mm}, *t* die Temperatur der Luft während des Versuchs und *b* den gleichzeitigen Barometerstand angiebt.

Die *Scheibler*'sche Kohlensäurebestimmungs-Vorrichtung ist unter Knochenkohle erwähnt und in jeder Beziehung zu empfehlen.

Kohlensäuregas als Gift und Nachweis desselben. Die Kohlensäure ist nur in grösserer Menge geathmet gleichsam ein Gift, insofern dieses Gas irrespirabel ist und die Action der Lungen zum Stillstand bringt. Die atmosphärische Luft enthält gemeinlich wenigstens 0,1 Gew. Proc. Kohlensäure. Steigt dieser Gehalt bis zu 1,5 Proc., so kann der Mensch darin noch einige Zeit ohne Nachtheil existiren, bei einem Gehalt von

2 Proc. jedoch ist das Athmen erschwerter und das Behaglichkeitsgefühl nimmt bedeutend ab. Bei einem Gehalt von 10 Proc. kann man sich nur wenige Augenblicke in dieser Luft aufhalten und bei 12 Proc. vermag ein Licht darin nicht länger als einige wenige Augenblicke zu brennen. Bei 15 Proc. kann schon sofortige Besinnungslosigkeit und der Tod eintreten, und ein brennendes Licht verlischt sofort. Als Gegengifte gelten frische Luft, kalte Begiessungen, Anregung zum Athmen, Riechen an verdünntem Salmiakgeist. Symptome einer milden vorübergehenden Vergiftung sind Kopfschmerz (ein Gefühl, als ob das Gehirn sich von seiner Umhüllung gelöst hätte), Ohrensausen, Schwindel, Uebelkeit, oft aber auch Aufregung, Lustigkeit und Berauschtsein, darauf Mattigkeit und Schlafsucht. Druck im Kopfe bleibt gewöhnlich ein bis zwei Tage. Bei einer acuten Vergiftung tritt nach einem Moment von Uebelkeit alsbald Besinnungslosigkeit, und wenige Momente darauf der Tod ein. Der Leichenbefund ergiebt meist (nicht in allen Fällen) strotzende Blutgefässe des Kopfes und der Brust, stark geröthete Lungen und ein dunkelrothes Blut. Das Gesicht erscheint bleifarben. — Der Nachweis einer Vergiftung durch aufgeathmete Kohlensäure ist auf chemischem Wege nicht möglich, weil Kohlensäure ein normaler Bestandtheil des Blutes und der Kohlensäuregehalt des Blutes nicht ein fester ist (circa 30 Vol. Proc.). Die Veränderungen, welcher das Blut durch Zuführung von mehr Kohlensäure unterliegt, sind nicht charakteristisch genug, um daraus mit Sicherheit auf eine Kohlensäurevergiftung schliessen zu können. Dagegen gehört es zur Aufgabe des Chemikers, den Kohlensäuregehalt in einem Raume, wo eine muthmaasslich an Kohlensäureeinathmung verstorbene Person gefunden wurde, oder auch wegen anderer Zwecke zu bestimmen. Ein gewisses Volum Luft wird dem Raume entnommen, entweder mittelst eines Kautschukballons durch Einblasen mittelst Blasebalges oder durch Transportation einer mit Wasser gefüllten Flasche in den Raum und Ausfliessenlassen des Wassers, oder durch Entziehen eines Luftvolums aus dem Raume mit Hilfe eines Kautschukrohres und eines Aspirators. In letzterem Falle kann alsbald, nachdem das Kautschukrohr mit der betreffenden Luft gefüllt ist, eine passende Flaschenvorrichtung oder eine Kugelröhre mit Barythydratlösung oder einer ammoniakalischen Chlorbaryumlösung eingeschoben werden. Der Aspirator ergiebt das Volum der verbrauchten Luft. Zu beachten ist, dass in solchen Räumen die kohlensäurereichere Luft stets die untere Schicht bildet.

Gelegenheiten der Vergiftung mit Kohlensäure giebt es häufig. Da im Erdboden, besonders in einem vulkanischen Boden, unterirdische Kohlensäureentwickelung stattfindet, so enthalten Höhlen, Schachte, Brunnen, Minen, Keller, Erdspalten in solchen Gegenden eine Luft, welche oft so reich an Kohlensäure ist, dass sie Thiere sofort bewusstlos macht und tödtet. In Kalkbrennereien und Ziegelbrennereien werden grosse Mengen Kohlensäure entwickelt, ferner in Räumen, wo Feuer brennen, viele Thiere und Menschen athmen, wo sich gährende Flüssigkeiten befinden. In Champagnerfabriken, Mineralwasserfabriken findet sich gewöhnlich eine an Kohlensäure reiche Luft, und es kann durch Platzen von Gefässen daselbst die Luft durch Kohlensäure völlig irrespirabel und für die Arbeiter gefähr-

lich werden. Da man die Kohlensäure als Anästheticum (durch Einathmen) und auch äusserlich in Form von Douchen benutzt, so ist eine medicinale Vergiftung möglich, scheint aber bisher noch nicht vorgekommen zu sein. In Cloaken findet sich häufig eine kohlensäurereiche Luft, und sind wohl viele Vergiftungen darin mehr der Kohlensäure als dem begleitenden Kohlen- und Schwefelwasserstoffgase zuzuschreiben.

Knochenkohle, gebranntes Elfenbein, Spodium (*Ebur ustum*), findet eine verschiedene technische Anwendung und unterliegt deshalb auch einer verschiedenen Werthschätzung. Die Knochenkohle, welche der Zuckerfabrikant zur Entfärbung und Entkalkung der Zuckerlösung anwendet, kommt in gekörnter Form*) für andere technische Zwecke, wie zur Fabrikation der Schuhwichse, als Pulver in den Handel. Sie ist nicht selten verfälscht, wie z. B. mit schon gebrauchter Knochenkohle, der Kohle von Knochen der Leimsiedereien, Torfkohle, Braunkohle, Schieferkohle und der Kohle vieler bituminöser Mineralien. Die gute frische Knochenkohle für Zuckersiedereien bildet linsen-, erbsen- bis bohnengrosse Stückchen, deren Kanten und Ecken nicht abgeschliffen erscheinen. Sie ist von mattem tiefem Schwarz, auf dem Bruche matt und sammet-schwarz, unter einer Loupe betrachtet rauh und nicht glattflächig. Ein gerütteltes Liter der gekörnten Knochenkohle wiegt 730—780 Grm., je nachdem sie aus grossporigen oder festen Knochen gebrannt ist*). Eine bereits gebrauchte Kohle bildet mehr oder weniger an Ecken und Kanten abgeschliffene, glatte, ferner nicht sammet-schwarze, aber mehr oder weniger graue Stücke, welche mit der Loupe betrachtet sich auch meist glattflächig erweist. Ein Liter dieser Kohle wiegt über 780, selbst bis 1200 Grm. Eine Kohle, welche mit verkohltem Bitumen-Schiefer, mit Thieröl getränkter und gebrannter Kreide oder Phosphorit**) verfälscht ist, hat gewöhnlich ein höheres Gewicht, so dass eine solche, von welcher ein Liter mehr als 800 Grm. wiegt, stets verdächtig ist, verfälscht zu sein. Ist die Kohle bräunlich oder röthlich-schwarz, so ist sie nicht gahr gebrannt, ist sie zwar matt, aber bläulich-grau oder weisslich-schwarz, so ist sie kohlenstoffarm und überbrannt, d. h. während der Verkohlung der Knochen war der Luftzutritt nicht genügend abgeschlossen, oder sie ist aus alten verwitterten oder aus Leimsiedereien gekommenen Knochen gebrannt. Ist die Kohle mit leichten blasigen, glänzenden Kohlentheilen untermischt, so können diese von mitverkohlten Fetttheilen, aber auch von einer bereits gebrauchten, mit Zuckertheilen getränkten und aufs Neue verkohlten Kohle herrühren.

Die chemischen Bestandtheile sind quantitativ nicht scharf begrenzt,

---

*) Je feiner die Knochenkohle zertheilt ist, um so grösser ist auch ihre entfärbende Kraft, eine Kohle in gröberen (linsengrossen Körnern) lässt sich aber wieder beleben und für denselben Zweck wieder mehrmals brauchbar machen.

**) Schädelknochen, Brust- und Rippenknochen geben eine leichte, grossporige, Bein- und Röhrenknochen eine festere, schwerere Kohle.

***) Diese Substitute haben wohl die Eigenschaft zu entfärben, vermögen aber nicht Zuckerlösungen Kalk zu entziehen. Die Schieferkohle giebt eine Asche, welche Thonerde oder reichlich Magnesia enthält.

da die Knochen verschiedener Körpertheile und verschiedener Thiere bekanntlich keine gleiche Zusammensetzung haben. In einer guten Knochenkohle können als Bestandtheile angenommen werden:

Kohlenstoff (incl. Stickstoffkohle, Cyan)	9—14 Proc.	Eisenoxydul	0,15—0,4 Proc.
Kalkphosphat ($3CaO, PO^5$)	65—80 „	Schwefel, Alkalien, Fluorcalcium	0,5 —2,0 „
Magnesiaphosphat	1—1,5 „	Kohlensäure, Ammon, andere Gase	0,05—0,15 „
Kalkcarbonat	6—9,5 „	Silicate, Sand	0,5 —1,5 „
Chlornatrium	0,3—0,6 „	Feuchtigkeit	2 —5 „

Zu den Untersuchungen der Knochenkohle wendet man dieselbe in ihrer natürlichen Trockenheit an. Man giebt 100 Grm. der Kohle, um sie lufttrocken zu machen, in eine porcellanene Schale, welche man einen Tag hindurch an einen Ort von höchstens 30° C. Temp. stellt. Die Gewichtsdifferenz giebt

a) den Wassergehalt an, welcher nicht 3 Proc. überschreiten darf. Ein grösserer Wassergehalt lässt ein fraudulöses Feuchtmachen zur Vermehrung des Gewichtes vermuthen.

b) Bestimmung des Kohlenstoffgehalts. 2,5 Grm. der lufttrocknen feingepulverten Knochenkohle werden bei einer Wärme von circa 200° C. getrocknet, gewogen, mit einer weingeistigen Ammonnitratlösung angefeuchtet und in einem flachen Platingefässe getrocknet und geglüht. Ist nach dem Erkalten die Asche noch grau, so feuchtet man sie nochmals mit weingeistiger Ammonnitratlösung an, trocknet aus und glüht, wobei ein öfteres Umwenden der Asche mit einem Metalldraht die Verbrennung des Kohlenstoffs befördert. Der Gewichtsverlust der bei 200° getrockneten Kohle in Folge der Einäscherung wird als Kohlenstoffgehalt jener 2,5 Grm. angesehen. Die Asche beträgt bei einer guten Kohle höchstens 86 Proc., obgleich der Kohlenstoffgehalt in Wirklichkeit nur 9—11 Proc. bildet. Diese Differenz hat ihren Grund in der Menge absorbirten Wasserdampfes, Kohlensäure, Ammons, welche sich bis zu 5 Proc. der Kohle summiren können. Eine gelbe oder röthliche Asche deutet auf Verfälschungen der Kohle mit verkohlten bituminösen Mineralien.

c) Bestimmung des Gesammtgehaltes an Kalkerde und Phosphorsäure, oder des Kalkphosphats. Diese Bestimmung hat entweder nur zum Zweck die Erkennung der Kohle als Knochenkohle oder die Werthbestimmung der Kohle als Dungmaterial. 2,5 Grm. der lufttrocknen feingepulverten Knochenkohle werden zweimal mit je 12 CC. 25proc. Salzsäure einige Stunden digerirt und eine Viertelstunde gekocht, oder der unter b gesammelte Aschenrückstand wird durch 10 CC. 25proc. Salzsäure in Lösung gebracht, die filtrirte Lösung mit 1—2 CC. Salpetersäure versetzt, eingedampft, um einen Säureüberschuss zu verjagen, mit Ammonacetat versetzt, und wenn eine nicht stark prononcirte saure Reaction stattfindet, mit einigen Tropfen Essigsäure sauer gemacht und aufgekocht. Es scheidet hier mitunter Eisenoxydphosphat aus, welches gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen wird. (Es darf nicht über 0,75 Proc. der Kohle betragen. $Fe^2O^3,PO^5 \times 0,47195 = PO^5$; oder $\times 1,026403 = 3CaO$,

PO^5; oder $\times 0,736 = 2MgO,PO^5$). Häufig findet keine Eisenphosphatabscheidung statt. Die Flüssigkeit wird nun mit einem Ueberschuss Ammonoxalatlösung versetzt, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen gesammelt und nach dem Glühen in einer Ammoncarbonatatmosphäre als Kalkcarbonat gewogen. $CaO,CO^2 \times 0,56 = CaO$. Das Kalkcarbonat wird aus einer guten Knochenkohle nicht über 82 Proc. betragen. Aus der vom Kalkoxalat abfiltrirten Flüssigkeit fällt man, nachdem sie mit einem Ueberschuss Aetzammon versetzt ist, durch ammoniakalische Magnesialösung (S. 518) die Phosphorsäure und wägt den geglühten Niederschlag als Magnesiapyrophosphat (S. 518). Letztere darf das Gewicht von 58 Proc. der Kohle nicht übersteigen, kann aber aus einer kohlenstoffreichen (sowie in einer bereits gebrauchten) Knochenkohle bis auf 46 Proc. vom Gewicht der Kohle heruntergehen. ($2MgO,PO^5 \times 1,3946 = 3CaO,PO^5$). Die Bestimmung der Phosphorsäure in der essigsauren Lösung kann auch maassanalytisch mit Uranoxydacetat (oder Uranoxydnitrat) geschehen (vergl. S. 26).

d) **Bestimmung der absorbirten Kalkerde.** Eine Knochenkohle, welche bereits zur Entfärbung und Entkalkung von Zuckerlösungen gebraucht ist, hat Kalkerde auf sich niedergeschlagen oder absorbirt, welche an der Luft in Kalkcarbonat übergeht. Behufs Wiederbelebung dieser Knochenkohle, wird derselben der Gehalt absorbirten Kalkes mittelst Salzsäure entzogen, es darf dazu aber nur diejenige Menge Säure in Anwendung kommen, welche gerade die absorbirte Kalkmenge, nicht aber den Gehalt an Kalkphosphat und Kalkcarbonat (den Normalkalkgehalt) löst, welche die Knochenkohle constituiren und durch welche deren physikalische Eigenschaften zum Theil bedingt sind. Die Salzsäuremenge kann nur bestimmt werden, wenn die Menge des absorbirten Kalkes bekannt ist. Zur Bestimmung dieses Kalkes giebt es eine Menge Methoden, von denen die meisten sehr ungenügende Resultate geben. 1) Die *Schatten*'sche beruht auf der irrigen Annahme, dass eine circa 7,5proc. Essigsäure nur den absorbirten Kalk löse. Zur Ausführung der Methode gehört ein Aräometer (Kalkwaage), dessen Grade direct die Proc. absorbirten Kalkcarbonats angeben. Die erwähnte Essigsäure muss bei 15° R. nach dem *Schatten*'schen Aräometer 0° schwer sein. Die gepulverte Kohle wird zu 120 Grm. mit 240 Grm. der Essigsäure übergossen und 15 Minuten hindurch bei 60—70° R. digerirt, nach dem Erkalten das Gewicht von 240 Grm. verdünnter Essigsäure durch Zusatz derselben Säure restituirt, dann filtrirt und die Flüssigkeit bis auf 15° R. erkaltet mit dem Aräometer gewogen. Wird nur eine Kohlenmenge von 60 Grm. verwendet, was nöthig ist, wenn sie sehr kalkreich ist, so zeigen in diesem Falle die Grade des Aräometers nur halbe Procente an. Die Resultate kommen der Wirklichkeit nur wenig nahe. — 2) Die *Otto*'sche Methode besteht darin, dass man 50 Grm. der gepulverten Knochenkohle in einem Messingkessel mit 200 CC. Wasser übergiesst, zum Kochen erhitzt und nun nach und nach aus einer Bürette mit Normal-Salzsäure (von welcher 100 CC. 3,65 Grm. anhydrischen Chlorwasserstoff enthalten und 5,0 Grm. Kalkcarbonat entsprechen) versetzt, bis eine saure Reaction eintritt. Nach jedem Zusatze

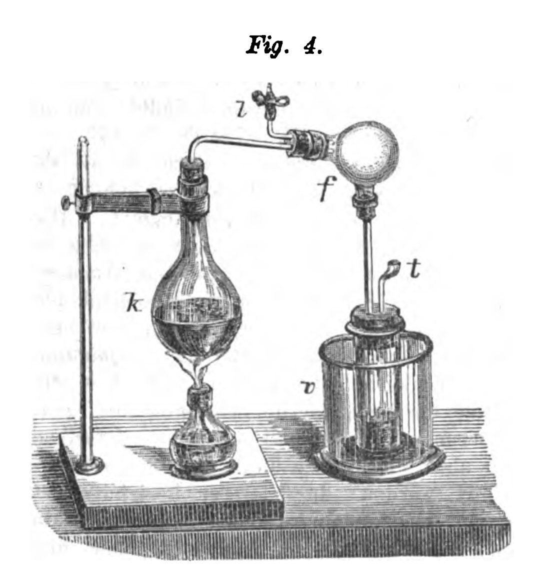
von ungefähr 5 CC. Säure lässt man einige Minuten sieden, nimmt den Kessel vom Feuer, lässt einige Augenblicke absetzen und prüft mit Lackmuspapier. Verdampftes Wasser ist wiederholt zu restituiren. Je 10 CC. der Säure entsprechen einem Proc. Kalkcarbonat. Die Resultate sind nicht genügend befriedigende, insofern ein Theil des normalen Kalkcarbonatgehaltes zugleich in Lösung übergeht. — 3) Bestimmung des Kohlensäuremaasses mittelst des *Scheibler*'schen Apparates. Um allen absorbirten Kalk kohlensauer zu machen, lässt *Scheibler* die gepulverte Kohle mit Ammoncarbonat befeuchten, trocken machen und stark erhitzen. Da die Kohlensäure aus dem ganzen Kalkcarbonatgehalt mittelst Salzsäure abgeschieden wird*), so nimmt er in der Kohle 7 Proc. als normalen Kalkcarbonatgehalt an. Den betreffenden *Scheibler*'schen Apparat kauft man bei den Firmen *Warmbrunn*, *Quilitz* und *Comp.*, Berlin, oder bei *E. Steinkraus* zu Bahrendorf bei Altenweddingen, Reg.-Bez. Magdeburg. Dem Apparat wird zugleich eine Beschreibung und Gebrauchsanweisung nebst den nöthigen Tabellen beigegeben. Der *Ernst Dietrich*'sche Apparat ist ein Derivat des *Scheibler*'schen. Das Nähere darüber findet man in *Fresenius*' Zeitschr. f. analyt. Chemie, Jahrg. III. (1864), S. 163. — 4) *Hager*'s Methode weicht von den bisher bekannten insofern ab, als sie auf maass- und gewichtsanalytischem Wege, je nach dem es beliebt zu arbeiten, nur die absorbirte Kalkmenge ziemlich genau angiebt. Die Methode beruht auf folgenden Thatsachen: *a*) dass eine Salmiaklösung in der Siedehitze durch Kalkcarbonat zersetzt wird und das entstandene Ammoncarbonat mit den Wasserdämpfen überdestillirt, *b*) dass die Knochenkohle auch bei der Siedehitze des Wassers ein ihrer Absorptionsfähigkeit entsprechendes Quantum Ammoncarbonat zurückhält, *c*) dass dieses Quantum nicht von der bereits absorbirten Kalkerde abhängig ist, *d*) dass die Salmiaklösung auch in der Siedehitze die Knochenerde fast unberührt lässt. Die Bestimmung wird durch Titrirung erreicht und kann aus derselben Operation, wenn die Kohle nicht absorbirtes Kalksulfat enthält, auf gewichtsanalytischem Wege controlirt werden. In letzterer Beziehung ist der obige Punkt unter *d* und der Umstand maassgebend, dass sich in kochender Lösung Kalkcarbonat und Salmiak in Ammoncarbonat und Chlorcalcium umsetzen, in der erkalteten Lösung aber sich beide reconstituiren.

Meine Methode ist folgende: In einen Kolben von circa 160 CC. Capacität giebt man 10 Grm. der in einem Porcellanmörser zu einem gröblichen Pulver zerriebenen Knochenkohle, 2,5 Grm. Ammoncarbonat und circa 50 CC. Wasser. Man kocht eine Viertelstunde hindurch und

*) Es ist ein Irrthum, wenn man glaubt, dass in kalter Flüssigkeit Salzsäure aus der Knochenkohle, welche mit Säure übergossen auch Schwefelwasserstoff frei lässt, alle Kohlensäure austreibt. Je nach der Temperatur wird $1/_{15}$—$1/_{10}$ der Kohlensäure von der Kohle energisch zurückgehalten. Es leistet daher auch der *Scheibler*'sche Apparat, obgleich sehr brauchbar in anderen Fällen der Kohlensäurebestimmung, hier nicht das, was man gewöhnlich erwartet. Im Uebrigen kommt es in der Praxis bei der Wiederbelebung der Kohle nicht darauf an, ob der absorbirte Kalkcarbonatgehalt 0,25 Proc. zu hoch oder zu niedrig bestimmt wird.

wäscht dann die Kohle durch Auf- und Abgiessen von kochend heissem Wasser und Filtration durch genässte Baumwolle aus, so dass ein der Kohle genäherter, mit 12,5proc. Salzsäure benetzter Stab keine Nebel erzeugt. In das Abflussrohr eines Filtrirtrichters schiebt man einen durch Drücken in Wasser völlig durchfeuchteten und locker gezupften Bausch Baumwolle, durch welchen man die von der Kohle decanthirte Flüssigkeit filtrirt. Nach dem Auswaschen giebt man das, was sich von der Kohle im Trichter gesammelt hat, wenn nöthig sammt der Baumwolle in den Kolben zurück. Nachdem man der Kohle im Kolben (*k*) 5—6 Grm. Salmiak und 55 CC. Wasser zugesetzt hat, setzt man dem Kolben ein Dampfleitungsrohr und ein Luftrohr (*l*) auf (letzteres kann auch in die Fangkugel des Dampfleitungsrohres eingesetzt werden). In die Vorlage (*v*) giebt man 6 CC. titrirter Schwefelsäure nebst etwas Lackmustinktur und lässt die Mündung des Dampfleitungsrohres ungefähr 5 Millimeter tief eintauchen. Die Vorlage, von ungefähr 60 CC. Rauminhalt, steht in einem grösseren, mit Kühlwasser versehenen Gefäss. Die Erhitzung des Kolbens bewirkt man durch eine freie Weingeistflamme in dem Maasse, dass der Kolbeninhalt in einem gleichbleibenden lebhaften Kochen erhalten bleibt. Hierbei darf die Flamme in ihrer Richtung nicht gestört werden; im anderen Falle erfolgt eine momentane Abkühlung des Kolbens und heftiges Aufsteigen der Flüssigkeit aus der Vorlage in Dampfleitungsrohr und Fangkugel, welche letztere übrigens einen Rauminhalt von mindestens 50 CC. haben muss. Die Flamme ist also durch einen Schirm von Pappe vor Luftzug zu schützen. Damit das Destillat am Ende der Operation, nachdem circa 40 CC. Flüssigkeit überdestillirt sind, nicht zurücksteigt, hat man das Luftrohr im geeigneten Momente zu öffnen. Wenn während der Destillation die Flüssigkeit in der Vorlage anfängt sich zu bläuen, giesst man einige CC. destillirter Schwefelsäure durch das Trichterrohr (*t*) nach, so dass stets Säureüberschuss vorhanden ist. Endlich wird das Destillat in einen Kolben gegeben, gekocht, um die freie Kohlensäure auszutreiben, und der Säureüberschuss zurücktitrirt. Die Zahl der zur Sättigung des überdestillirten Ammons verwendeten CC. Normalschwefelsäure mit 2 dividirt, ergiebt den Procentgehalt der Kohle an absorbirtem Kalkcarbonat.

Fig. 4.



Von einer noch ungebrauchten Kohle, auf diese Weise behandelt, wurde das Destillat einmal durch 0,58 CC., ein anderes Mal durch 0,67 CC. Normalschwefelsäure neutralisirt. Hiernach würde die Methode circa $^1/_3$ Proc. zuviel angeben, jedoch ist dies nur scheinbar, denn dieselbe Kohle mit verschiedenen bestimmten Mengen Kalkerde durch Digestion mit Zuckerkalklösung beladen, gab nur die diesen Mengen äquivalenten Mengen Ammon aus. Es wird also in der Kohle, welche absorbirte Kalkerde enthält, entweder die Knochenerde durch die Salmiaklösung nicht tangirt, oder richtiger, es erfolgt aus der vorhergehenden Sättigung der Kohle mit Ammoncarbonat insofern eine Compensation, dass die absorbirte Kalkerde das zu absorbirende Ammoncarbonat um eine jenem $^1/_3$ Proc. äquivalente Menge mindert. Sättigungs-Differenzen von 0,2—0,5 CC. der Säure habe ich allerdings beobachtet, es waren aber die Differenzen von circa 0,25 CC., also die kleineren, die öfteren.

In dem Destillationsrückstande lässt sich, wenn es beliebt, die gelöste Kalkerde bestimmen. Diese ist in der kochend-heissen Lösung ganz, in der erkalteten nur zum grösseren Theile als Chlorcalcium vorhanden. Beim Erkalten tritt nämlich von der Kohle zurückgehaltenes Ammoncarbonat mit einer entsprechenden Menge Chlorcalcium in Wechselwirkung und es bildet sich Kalkcarbonat. Man giebt in den Kolben 20 CC. Wasser, kocht einige Male auf, filtrirt kochend-heiss, wiederholt die Kochung nach Zusatz von 1 Grm. Salmiak und 15 CC. Wasser nochmals und wäscht endlich die Kohle mit kochend-heissem Wasser aus. Aus dem ammoniakalisch gemachten Filtrat fällt man mittelst Ammonoxalats die Kalkerde und verwandelt das Kalkoxalat nach den bekannten Regeln in Kalkcarbonat, welches man wägt. Es ist dies gerade die Menge des absorbirten Kalkcarbonatgehaltes der Knochenkohle. Nur wenn diese einige Procente absorbirten Kalksulfats enthalten sollte, würde die Wägung zu hoch ausfallen. Will man diese gewichtsanalytische Bestimmung allein ausführen, also die Destillation bei Seite lassen, so ist die Kohle in der Salmiaklösung im offenen Porcellankasserol zuerst mindestens $^1/_4$ Stunde lang zu kochen, auch ist dann eine vorhergehende Sättigung der Kohle mit Ammoncarbonat überflüssig.

5) Bestimmung des Kalksulfats. Die feingepulverte Knochenkohle wird mit ihrer dreifachen Menge krystall. Natroncarbonats, in Wasser gelöst, ausgekocht und in dem Filtrat, nach Uebersättigung desselben mit verd. Salpetersäure, die Schwefelsäure mit Barytsalz ausgefällt. $BaO,SO^3 \times 0,5837 = CaO,SO^3$.

6) Bestimmung des Schwefelcalciumgehaltes. Man kocht wie sub 5 die Knochenkohle mit Natroncarbonat aus und bestimmt den Schwefelnatriumgehalt, wie Bd. I., S. 71 oder S. 72 unter *d* angegeben ist.

7) Absorptionsvermögen der Knochenkohle für Kalk. Die Bestimmung geschieht mit einer Kalksaccharatlösung, Zuckerkalklösung*),

*) Man bereitet die Kalksaccharatlösung durch Auflösen von 100 Grm. Zucker in 300 CC. Wasser, Zusetzen von 30 Grm. Aetzkalk, in Hydrat verwandelt, und eine mehrere Minuten dauernde Kochung. Der Kalkgehalt der filtrirten Lösung wird durch Titriren mit Normalschwefelsäure bestimmt.

welche circa 2 Proc. Kalkerde enthält und deren Kalkgehalt genau erforscht ist. In einer verstopften Flasche wird ein Quantum Knochenkohle gepulvert, gekörnt oder in grösseren Stücken mit der Zuckerkalklösung übergossen und bei mittlerer Temp. unter bisweiligem Umschütteln 2 Stunden hindurch bei Seite gestellt. Dann wird die Flüssigkeit abfiltrirt, die Kohle ausgewaschen und in dem Filtrat der verloren gegangene Kalk maassanalytisch ermittelt. Das höchste Maass, welches eine feingepulverte Kohle aufnehmen kann, beträgt 50 Proc. Eine feinkörnige Kohle absorbirte 35 Proc., dieselbe Kohle in bohnengrossen Stücken nur 18 Proc. Kalkerde. Das Absorptionsvermögen steht also in einem gewissen Verhältnisse zur Grösse der Stücke. Nach der Wiederbelebung ist die Absorptionskraft eine geringere.

8) Entfärbende Kraft der Knochenkohle. Zur Bestimmung dieser Kraft existiren Instrumente, der Decolorimeter von *Ventzke*, das Chromoskop von *Stammer*. Im Allgemeinen kann man diese Kraft mit dem Absorptionsvermögen für Kalk in einem gleichen Verhältnisse stehend ansehen, d. h. eine Knochenkohle wirkt um so entfärbender, jemehr sie Kalkerde aufzunehmen vermag.

9) Die Bestimmung des Stickstoffs in der Knochenkohle bietet nur ein Interesse bei der Werthbestimmung der Knochenkohle als Dungmaterial. Den Stickstoff enthält die Kohle theils als Cyan, theils als absorbirtes Ammon. Durch Kalihydrat wird, wie unter „Guano" angegeben ist, aller Stickstoff als Ammon ausgetrieben.

Brennmaterialien, Bestimmung der Heizkraft derselben. Hauptsächliche Brennmaterialien sind Holz, Holzkohle, Torf, Torfkohle, Braunkohle, Steinkohle, Coaks, Anthracit, Petroleum, Leuchtgas etc.

Die während einer Verbrennung entwickelte Wärme ist für dieselbe Quantität desselben Brennmaterials immer eine gleiche, es mag die Verbrennung unter Zuführung gewöhnlicher Luft oder einer sauerstoffreicheren Luft, sowie bei grösserem oder geringerem Luftdrucke stattfinden.

Die Wärmemenge, welche gleiche Gewichtsmengen der Brennmaterialien entwickeln, ist keine gleich grosse; Wasserstoff entwickelt z. B. eine 6mal grössere Wärmemenge als ein gleiches Gewicht Braunkohle. Diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ein dem Brennmaterial gleiches Gewicht Wasser um einen Grad des *Celsius*'schen Thermometers zu ererwärmen, nennt man Wärmeeinheit oder Calorie, und unter Heizvermögen oder Heizeffect versteht man eben die Menge von Wärmeeinheiten, welche 1 Kilogramm oder 1 Pfund des Brennmaterials bei der Verbrennung entwickelt. Dieser Heizeffect wird entweder durch den directen Versuch bestimmt und empirischer oder factischer Heizeffect genannt, oder aus der chemischen Zusammensetzung des Brennmaterials durch Rechnung ermittelt und dann mit „theoretischer Heizeffect" bezeichnet.

Es sind bekannte Thatsachen 1) dass ein Quantum Wasser von 0° bei der Erwärmung bis auf 100° C. hundertmal mehr Wärme absorbirt,

als ein gleiches Quantum Wasser bei Erwärmung um einen Grad C.; — 2) dass ein Quantum Wasser von 100° C. beim Uebergange in Dampf 540° C. Wärme bindet, und also die Verwandlung des Wassers von 0° in Wasserdampf in Summa 640° C. Wärme (640 Wärmeeinheiten) erfordert; — 3) dass die absolute Wärmemenge, welche ein brennender Körper entwickelt, stets dieselbe ist, es mag dieser Körper langsam oder schnell oder auf einmal verbrennen; — 4) dass diese absolute Wärmemenge weder von der Temperatur des Brennmaterials, noch derjenigen der Luft oder des Sauerstoffgases abhängig ist und — 5) dass die Wärmemenge, welche ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper beim Verbrennen entwickelt, gleich der Summe der Wärmemengen ist, welche seine Bestandtheile für sich verbrennend erzeugen würden, minus derjenigen Menge Wasserstoff, welche mit dem Sauerstoff des brennenden Körpers gerade Wasser bildet.

Die Weise, in welcher ein brennender Körper Wärme an andere Körper abgiebt ist eine zweifache, und zwar geschieht die Wärmeabgabe a) durch Berührung, b) durch Strahlung; in letzterer Beziehung jedoch steht die Wärmeabgabe mit dem Maasse der Wärmeentwickelung in keinem geraden Verhältniss, sondern sie ist bei den verschiedenen Brennmaterialien eine sehr verschiedene, bei den Brennstoffen aber, welche ohne Flamme brennen, stets grösser als bei denen, welche mit Flamme brennen.

Das Heizvermögen verschiedener Brennmaterialien ist (nach *Dulong*) folgendes (in Wärmeeinheiten oder Calorien ausgedrückt):

	Calorien.		Calorien.
Wasserstoff	34742	Kohlenwasserstoff, schwerer	12032
Kohlenstoff zu CO verbrennend	1386	Kohlenwasserstoff, leichter .	13205
		Weingeist	6855
Kohlenstoff zu CO^2 verbrennend	7174	Terpentinöl	10836
		Olivenöl	9862
Kohlenoxydgas	2488	Aether	9430
Schwefel	2601		

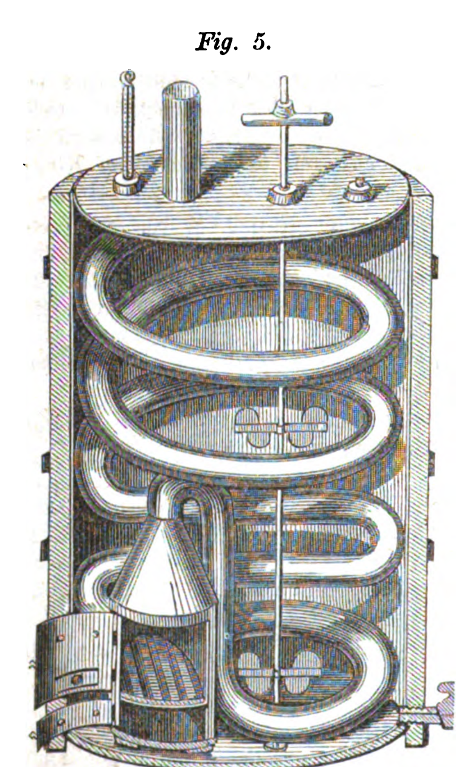
Nach anderen Angaben geben

Wasserstoff	34215	Kohlenwasserstoff, schwerer	11942
Kohlenstoff aus Holzkohle .	8080	Kohlenwasserstoff, leichter .	13108
— aus Diamant .	7777	Kohlenoxydgas	2430

Bestimmung des factischen Heizeffectes, calorimetrische Bestimmung. Sie geschieht gewöhnlich durch Uebertragung der Wärmemengen auf Wasser. Benutzt man dazu gut construirte Dampfapparate, so ergiebt das Resultat den nutzbaren Heizeffect. Das Brennmaterial wird hierzu, wenn es nicht gleichartig im Volum und in der Masse ist, gehörig durchmischt, ferner getrocknet und gewogen verwendet. Die Bestimmung ist durch zwei Versuche und mit einem von Stein befreiten Dampfkessel vorzunehmen. Bei jedem Versuche ist der Dampf unter derselben Spannung zu entlassen, auch die Füllung des Dampfkessels in gleicher Art zu erhalten, besonders das Speisewasser in gleichbleibenden Mengen und von gleicher Temperatur zufliessen zu lassen. Die erzeugte Dampf-

menge wird einerseits aus dem Condensationswasser, anderseits aus der Kesselfüllung und der Quantität des Speisewassers berechnet*). Für den Versuch im Kleinen hat man Calorimeter von verschiedener Construction. Einen solchen von sehr einfachem Bau vergegenwärtigt Fig. 5. In einem Cylinder von Eisenblech, welcher eine aus hölzernen Fassdauben zusammengestellte Umhüllung hat, befindet sich ein aus dünnem Kupferblech gearbeitetes Schlangenrohr, welches den Rauchfang zu einem mit der Weissblechfassung dicht abgeschlossenen Feuerherde bildet, dessen Wände und Kuppel aus einer doppelten Lage Schwarzblech gefertigt sind. Der Deckel hat 4 Oeffnungen, für das Rauchrohr, zum Einsetzen eines Thermometers, zum Durchgang für einen Rührer, dessen Griff durch eine Schraubenmutter festgemacht werden kann, und eine Einfüllöffnung. Der Herd besteht aus einem Rost, darunter das Aschenloch, beide verschliessbar durch Thüren, von welchen die Herdthüre mit einem Zugschieber, und dieser noch mit einem Loche zum Einsetzen eines Blasebalges versehen ist. Seitlich befindet sich an der Cylinderwandung ein Hahn zum Ablassen des Wassers. Beim Gebrauch wird der Cylinder bis 4 Centimeter unter seinem Rande mit einem genau bestimmten Gewichtsquantum kaltem Wasser gefüllt, dann nach dem Umrühren die Temperatur desselben notirt, Brennmaterial von einem gewogenen trocknen Quantum auf den Herd gebracht, angezündet, die Herdthüre geschlossen, mittelst eines Blasebalgs Luft eingeblasen, Brennmaterial nachgelegt etc. Endlich werden am Schluss des Versuchs die Zeitdauer der Verbrennung, die Temperatur des Wassers (30—45° C. Temperaturerhöhung genügen), die Quantität des verbrannten Materials (nach Abzug des unverbrannt auf dem Herde liegen

Fig. 5.



Heisswassercalorimeter (1/2 lin. Grösse.)

---

*) Umfassendere Anweisung findet man in *Harting*'s Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens, 1860, und *Brix*'s Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigsten Brennstoffe des Preuss. Staates, 1853.

gebliebenen und von der Asche abgesonderten Theiles) notirt und in Rechnung gesetzt. Die Zahl der Kilogrm. Wasser, welche das Gefäss enthält, wird mit der Zahl der Wärmegrade, um welche die Temperatur des Wassers vermehrt ist, multiplicirt und das Product durch die Zahl der Kilogrm. Brennmaterial dividirt. Der Quotient entspricht annähernd den nutzbaren Wärmeeinheiten oder Calorien des Brennmaterials. Durch Correctionen in Betreff der Wärmeabsorption durch das Metall des Gefässes und des Wärmeverlustes durch Ausstrahlung der Gefässwandung (die man durch Umhüllung mit Holz auf ein unbedeutendes Maass reducirt), gelangt man zu einem Resultate, welches dem factischen Heizeffecte nahe liegt. Bei Anwendung eines mit Holz bekleideten Calorimeters kommt hauptsächlich der erste Correctionspunkt in Betracht, und man reducirt den Wärmeverlust durch das Metall auf den Wasserwerth, indem man das Gewicht des Metallgefässes (in Kilogrm. ausgedrückt) mit der spec. Wärme desselben Metalls multiplicirt und das Product zu dem Gewichte des Wassers addirt. Die spec. Wärme für Eisen ist zu 0,11, die des Kupfers zu 0,1 (genauer zu 0,0947) zu setzen. Von dem Gefäss muss dem Experimentirenden sowohl das Gewicht des Eisens als auch des Kupfers bekannt sein. Ein Verlust an Calorien wird durch die Rauchbildung verursacht, welche übrigens nicht zu beseitigen ist.

Gesetzt das Calorimetergefäss fasse gerade 100 Kilogrm. Wasser, das Eisenblech daran wiege 12 Kilogrm., das Kupfer 10 Kilogrm. Im Versuch sei das Wasser von 15° C. bis auf 55° (also um 40°) erhitzt und vom Brennmaterial (einer Pechkohle) seien 0,85 Kilogrm. dazu verbrannt. Es lautet also die Rechnung:

(Eisenblech)	$12 \times 0{,}11$	$= 1{,}32$
(Kupfer)	$10 \times 0{,}1$	$= 1{,}00$
		$2{,}32$

$2{,}32 + 100$ Kilogrm. $= 102{,}32$ Kilogrm. (Wasser)

$102{,}32 \times 40 = 4092{,}8$. und $4092{,}8 : 0{,}85 = 4815$ (Calorien).

Sind genauere Resultate erwünscht, so ist die Wiederholung des calorimetrischen Versuches nothwendig, um aus den Resultaten das Mittel zu nehmen.

Bestimmung des theoretischen (absoluten) Heizeffects. Dieselbe erfolgt aus den Resultaten der chemischen Analyse, und es müssen in dem Brennmaterial bestimmt werden: **a)** Kohlenstoff (mit 7174 Calorien) und Wasserstoff (mit 34742 Calorien), als die beiden verbrennlichen und Heizeffect erzeugenden Elemente; **b)** Sauerstoff, um diesen mit der zur Wasserbildung gehörigen Menge des gefundenen Wasserstoffs zusammenzulegen und als Wasser, welches beim Uebergange in Dampfform 540° C. latent macht, in Abrechnung zu bringen ($O \times 0{,}125 = H$ oder 1 Sauerstoff erfordern zur Wassererzeugung 0,125 Wasserstoff); **c)** Feuchtigkeitsgehalt, welcher bei Holz in Form von Feilspänen durch Erhitzen im Glycerinbade bei 120—130° C., bei Braunkohle im Sandbade bei 150—180°, bei Steinkohle bei circa 200° gefunden wird, um dieses Wasser, welches als Dampf 540° C. absorbirt, in Abrechnung zu bringen; **d)** Aschen-

gehalt, welcher keinen Heizeffect ausgiebt. Ein Beispiel der Berechnung siehe unter Holz im folgenden*).

Holz lässt sich betrachten gebildet aus Cellulose ($C^{12}H^{10}O^{10}$), bestehend in Proc. aus 44,45 C; 6,17 H; 49,38 O; und incrustirender Materie ($C^{35}H^{24}O^{20}$), welche theils die Zellen ausfüllt, theils bekleidet und in Proc. besteht aus 53,3 C; 6,1 H; 40,6 O. In der Cellulose sind H und O in dem Verhältniss der Wasserbildung vorhanden, in der incrustirenden Substanz dagegen ist ein Ueberschuss von 1,03 Wasserstoff (denn $40{,}6 \times 0{,}125 = 5{,}07$; und $6{,}1 - 5{,}07 = 1{,}03$). Der Stickstoffgehalt, welcher keinen Heizeffect erzeugt, beträgt durchschnittlich 1 Proc. und wird dem Aschenquantum in der Berechnung zugewiesen.

Der Wassergehalt frisch im Frühjahr gefällten Holzes beträgt im Mittel 45 Proc., im Januar gefällten 40 Proc. und schwindet beim Liegen an der Luft in jedem Monate des zweiten Quartals durchschnittlich um 2 Proc. (vom Gewichte des Holzes), in jedem Monat des dritten Quartals um 3 Proc., in jedem der Monate des Wintersemesters um 1,5 Proc. Nach 12monatlicher Lagerung im Trocknen ist der durchschnittliche Feuchtigkeitsgehalt auf 16,6 Proc. herabgegangen.

Der Aschengehalt des lufttrocknen Holzes lässt sich im Allgemeinen zu 0,5, höchstens zu 1,0 Proc. annehmen. Saftreiche Pflanzentheile, kleine Zweige, Kräuter geben nach dem Trocknen 1,5—5,5 Proc., Rinde bis 5 Proc. Asche. In der Berechnung des Heizeffects des Holzes zählt man dem Aschengehalt 1 Proc. für Stickstoff hinzu.

Obgleich Cellulose und incrustirende Substanz in den Holzarten in abwechselnden Verhältnissen vertreten sind, so ist doch der summarische Gehalt an C, H u. O ein annähernd gleichbleibender, und man kann das künstlich ausgetrocknete Holz (nach *Dulong*) durchschnittlich in Proc. aus 49,46 C; 6,34 H und 44,16 O zusammengesetzt annehmen. Die Mittelzahl der Calorien, welche bei 100° ausgetrocknetes Holz nach calorimetrischen Versuchen giebt, kann zu 3750, bei lufttrocknem Holze (mit 16 Proc. Feuchtigkeit) zu 3000, bei halblufttrocknem Holze (mit 25 Proc. Feuchtigkeit) zu 2500 Calorien angenommen werden. Diese Zahlen stimmen auch mit den aus der chemischen Zusammensetzung berechneten Calorien ziemlich überein. Acceptirt man z. B. die vorstehende durchschnittliche elementare Zusammensetzung für ein ausgetrocknetes Holz, so würden 44,16 O zur Wasserbildung 5,52 H binden, also 0,82 H im Ueberschuss verbleiben. 0,4946 C entwickeln ($\times$ 7174 $=$) 3546 Cal. und 0,82 H ($\times$ 34742 $=$) 285 Calorien. Das Heizvermögen eines wasserfreien Holzes berechnet sich also zu ($3546 + 285 =$) 3831 Calorien. Enthält das Holz 20 Proc. Wasser, so kommen auch nur $^4/_5$ dieser Calorien zur Entwickelung und es ergeben sich ($3831 \times {}^4/_5 =$) 3064 Cal., von welchen wiederum diejenigen in Abzug zu bringen sind, welche durch 20 Proc.

*) Das Maass des specifischen Wärmestoffs findet man durch Multiplication der Zahl des absoluten Heizeffects mit dem spec. Gew. des Brennmaterials.

Wasser bei dessen Dampfbildung absorbirt werden, also $\left(\frac{540}{5}=\right)$ 108 Cal. Das Holz mit 20 Proc. Feuchtigkeit giebt demnach (3064 — 108 =) 2956 Calorien aus. Der Aschengehalt ist nicht in Abzug gebracht. Beträgt derselbe incl. Stickstoff 2 Proc., so ist von der Summe der Calorien aus Kohlenstoff und Wasserstoff $^1/_{50}$ abzurechnen.

Weiches und hartes Holz geben zwar annähernd gleiche Wärmemengen, jedoch nicht in derselben Zeit der Verbrennung, welche sich bei weichem Holze in kürzerer Zeit als bei hartem vollzieht. Ersteres erzeugt daher einen starken, kurz dauernden Heizeffect, letzteres einen mässigeren, aber länger andauernden.

Härte und langsamere Verbrennung ergeben sich im Allgemeinen aus dem spec. Gew. der Hölzer (im lufttrocknen Zustande) nach langer Lagerung.

	sp. Gew.		sp. Gew.
Weissbuche circa	0,765	Kiefer circa	0,550
Eiche „	0,700	Tanne „	0,480
Esche „	0,650	Weide „	0,480
Ahorn „	0,640	Fichte „	0,470
Birke „	0,620	Linde „	0,435
Rothbuche „	0,585	Pappel „	0,380

Junges Holz ist stets schwerer als altes. Die Angaben der Autoren über spec. Gew. der Hölzer weichen wegen des verschiedenen Wassergehaltes derselben sehr von einander ab.

Der Werth und auch der Kaufpreis der Brennmaterialien steht zu dem Heizeffect gewöhnlich in einem geraden Verhältnisse, wenn nicht besondere örtlichere Verhältnisse, Fracht, Arbeitslohn etc. modificirend eintreten. 1 Cub.-Meter (Stère) harten lufttrocknen Holzes wiege 400 Kilog., koste 100 Groschen und gebe (400 × 2900 =) 1160000 Calorien aus. 1 Cub.-Meter weichen trocknen Holzes wiege nur 300 Kilogr. und gebe nur (30 × 2900 =) 870000 Calorien, sein Werth wäre also dem harten Holze gegenüber nur 75 Groschen. 1 Kilog. irgend einer Braunkohle gebe 5500 Cal., 400 Kilog. also 2200000 Cal., ihr Heizwerth würde sich demnach dem harten Holze gegenüber zu 190 Groschen veranschlagen lassen. In dieser Weise lassen sich annähernd Kauf- und Heizwerthe der verschiedenen Heizmaterialien veranschlagen oder bestimmen.

Nach *Chevandier* wiegt ein Cubik-Meter (Stère) lufttrocknen Holzes

		Kilog.			Kilog.
Fichte,	Stamm	256	Rothbuche,	Stamm	380
	Knüppel	283		Knüppel	314
	Aeste	281		Aeste	304
Tanne,	Stamm	277	Weissbuche,	Stamm	370
	Knüppel	312		Knüppel	313
	Aeste	287		Aeste	298
Eiche,	Stamm	380	Birke,	Stamm	338
	Knüppel	317		Knüppel	318
	Aeste	277		Aeste	269

Nach *Brix* wiegt 1 Klafter (= 108 Kub.-Fuss)

	Kilog.		Kilog.
Altes Kiefernholz	1325	Eichenholz	1563
Junges „	1250	Altes Rothbuchenholz . .	1550
Ellernholz	1167	Junges „ . .	1550
Birkenholz	1390	Weissbuchenholz	1550

Die Wärmemenge, welche das Holz beim Verbrennen durch Strahlung abgiebt, beträgt durchschnittlich 0,3 der ganzen Wärmemenge, bei weichem Holz mehr als bei hartem.

Gerberlohe giebt denselben Heizeffect wie Holz.

Holzkohle enthält lufttrocken durchschnittlich 10 Proc. Feuchtigkeit (incl. verdichteter Gase) und durchschnittlich 2,5 Proc. Aschentheile. Eine solche Kohle giebt also bei einem Gehalt von 87,5 Proc. reiner Kohle ($0,875 \times 7174 =$) 6277 Cal. aus, von welchen die durch 10 Proc. Feuchtigkeit absorbirt werdenden Wärmeeinheiten mit $\left(\frac{540}{10} =\right)$ 54 Cal. in Abzug zu bringen sind.

Die spec. Gew. der mit Luft gefüllten Holzkohlen giebt *Hassenfratz* an zu:

Kohle von	sp. Gew.	Kohle von	sp. Gew.
Birkenholz	0,203	Ahornholz	0,164
Eschenholz . . .	0,200	Eichenholz	0,155
Rothbuche	0,187	Birnbaum	0,152
Weissbuche . . .	0,183	Ellernholz	0,134
Ulmenholz	0,180	Lindenholz . . .	0,160
Rothtanne	0,176		

Die durch Strahlung brennender Holzkohle abgegebene Wärmemenge beträgt fast die Hälfte der ganzen Wärmemenge.

Torf enthält zu verschiedene Mengen Feuchtigkeit und Aschentheile, als dass man einen mittleren Gehalt davon angeben könnte. Ein sehr guter Torf enthält circa 15 Proc. Feuchtigkeit, 5—7,5 Proc. Asche und circa 1,5 Proc. Stickstoff. Er enthält mehr Kohlenstoff als das Holz und besteht, bei 120° getrocknet und bei einem Aschengehalt von 5—6 Proc. durchschnittlich aus 57 C, 6 H, 31,3 O. Sein verbrennlicher Wasserstoffgehalt beträgt also (weil $31,3 \times 0,125 = 3,9$) $6-3,9 = 2,1$ Proc. *Knapp* fand einen lufttrocknen Torf bestehend in Proc. aus 44,5 C; 4,5 H; 26,2 O und N; 8,5 Asche und 16,0 Wasser. Es giebt übrigens Torfarten, welche höchstens 2 Proc. Asche enthalten. Bei der Berechnung des Heizeffectes ist der Stickstoff dem Aschentheil zuzuzählen. Das Strahlungsvermögen gleicht dem der Holzkohle. Torfkohle hat einen grösseren Aschengehalt (4—10 Proc.), sowie durchschnittlich einen Wassergehalt von 10 Proc. Ihr Heizeffect berechnet sich wie aus der Holzkohle. Ihr Strahlungsvermögen gleicht demjenigen des Torfes. Bei 10 Proc. Aschengehalt ergab eine bei 150° getrocknete Torfkohle in Proc. 73 C; 2,5 H; 14,5 O und N.

Braunkohle, Lignite. Braunkohlen, welche in ihrem Gefüge noch deutliche Holzstruktur aufweisen, nennt man Lignite, während sich

die eigentliche Braunkohle durch ein erdiges geschichtetes Gefüge ihrer Masse unterscheidet. Die Braunkohle nimmt ihren Platz zwischen Torf und Steinkohle, unterscheidet sich von ersterem genügend durch ihre Textur, von der Steinkohle durch ein mehr ins Braune übergehendes Schwarz oder eine rein-braune Farbe, häufig durch die mehr oder weniger ausgeprägte Holzstruktur und dadurch, dass sie zerrieben und in einem Probirglase erhitzt, saure Dämpfe ausgiebt, während die Dämpfe der Steinkohle ammoniakalisch sind. Die meisten Braunkohlenarten färben damit digerirte Kalilauge braun. Die Asche der Braunkohlen enthält 0,5 bis 2,5 Kali oder Natron oder beide zusammen, welche Alkalien in der Asche der Steinkohlen nicht vorkommen. Die hauptsächlichsten Varietäten der Braunkohle, welche als Brennmaterial dienen, sind: 1) Lignit, holzartige Braunkohle, mit deutlicher Holzstruktur, braun oder schwärzlich-braun und matt-glänzend; spec. Gew. 1,1—1,8. — 2) Erdige Braunkohle, leicht zerreiblich, erdig, gelbbraun bis schwärzlich-braun; spec. Gew. 1,2—1,5. — 3) Muschelige Braunkohle (Pechkohle, böhmische Braunkohle) zeigt muscheligen Bruch und ist von schwärzlich-brauner Farbe und glänzend. — 4) Moorkohle ist ohne Holzstrukturandeutungen, zerklüftet und zerborsten (trapezoidische Trümmer bildend), mit flachem oder muscheligem Bruch. — 5) Blättrige Braunkohle mit dünnblättrigem Gefüge, wie aus Blättern entstanden. — 6) Papierkohle, Stinkkohle aus dünnen biegsamen Blättern gefügt und Ueberreste von Wasserthieren enthaltend. — Eine Thon und Eisenkies enthaltende Braunkohle unterscheidet man als Alaunerde, eine Schwefelkies und viel Schwefelsulfat enthaltende als Schwefelkohle. Die Wachskohle von Merseburg giebt wie die Stinkkohle (aus der Bonner Gegend) besonders reichlich Paraffin aus.

Der Wassergehalt der frisch geförderten Braunkohle kann bis auf 50 Proc. steigen. Derselbe geht bei längerer Lagerung mehr und mehr herunter und beträgt nach Einwirkung anhaltender Sommerwärme circa 16,66 Proc. In feuchter Luft nimmt die trockne Braunkohle wiederum mehrere Proc. Feuchtigkeit (selbst bis zu 10 Proc.) auf. Das spec. Gew. bewegt sich zwischen 0,8 u. 1,6. Eine Tonne lufttrockner Braunkohlen wiegt 140,0—150,0 Kilog.

Der Aschengehalt ist ein sehr verschiedener und wurde zu 1—50 Proc. gefunden. Kohlen mit 50 und mehr Proc. Asche werden kaum als Brennmaterial benutzt. Ebenso Braunkohlen, welche zuviel Schwefelkies enthalten.

Der chemische Bestand der reinen Braunkohle lässt sich durchschnittlich in Proc. zu 63 C; 5 H; 31 O und 1 N annehmen. Der verbrennbare Wasserstoffgehalt beträgt also 1—1,2 Proc., steigt in manchen Braunkohlen bis auf 2,5 und mehr Proc. Der durchschnittliche Heizeffect bei einer Braunkohle mit 16,6 Proc. Wasser und 10. Proc. Asche lässt sich zu 4350 Calorien annehmen (Berechnungsweise siehe oben unter Holz, S. 22).

Aus Braunkohlenklein macht man Presssteine. Braunkohlenkoks lassen sich nur aus einigen wenigen Ligniten und Pechkohlen brennen, weil die Braunkohle im Allgemeinen die Eigenthümlichkeit hat, beim Erhitzen zu kleinen Stückchen auseinanderzufallen.

Steinkohlen werden in unendlich vielen Varietäten gefunden, die

in physikalischer und chemischer Hinsicht mehr oder weniger von einander abweichen und nur darin übereinstimmen, dass ihre Entstehung, die Steinkohlenformation, zwischen die Ablagerung der devonischen Grauwacke und die Zechsteinbildung fällt. Ihre Unterscheidung von der Braunkohle vergl. oben S. 25.

Die hauptsächlichsten Varietäten Steinkohle mit Rücksicht auf Struktur sind: 1) Schieferkohle (Blätterkohle, Glanzkohle), schwarz (oft mit wenig Grau), glänzend, blätterig geschichtet, auf dem Bruche uneben oder unvollkommen muschelig. Spec. Gew. 1,2—1,4. — 2) Kännelkohle, schwarz (oft mit wenig Grau), schwach fett-glänzend oder matt, derb, im Bruche eben oder muschelig. Spec. Gew. 1,22—1,28. — 3) Pechkohle (Glanzkohle, Gagat) sammetschwarz, stark fett-glänzend, dicht, spröde, auf dem Bruche grossmuschelig. — 4) Russkohle, pechschwarz, fettglänzend bis matt, locker und wie aus sandkornähnlichen bis staubähnlichen Theilen zusammengesetzt, daher im Bruche erdig (findet sich meist in Begleitung der Schieferkohle). — 5) Faserkohle bildet feinfasrige, nicht harte, seidenglänzende Massen. Ihr Schwarz geht oft ins Graue oder Braune über. Sie ist leicht zerreiblich (findet sich meist nur in dünnen Lagen oder in Schieferkohle eingesprengt). — 6) Grobkohle (Kohlenschiefer), bräunlich-schwarz bis schwarz, nur mattglänzend oder matt, dickschieferig, sehr schwer (wegen grossen Gehalts an erdigen Bestandtheilen) und schwer verbrennlich. — 7) Anthracit (muschelige Glanzkohle) eisenschwarz (oder schwach grauschwarz), metallisch-glänzend, derb, im Bruche muschelig, ohne alle organische Struktur. Er verbrennt schwer und hinterlässt nur wenig Asche. — 8) Stangenkohle oder stängliger Anthracit, dem Anthracit ähnlich, matter und weniger metallglänzend, porös, stängelig abgesondert. — 9) Ein für Steinkohle gehaltenes bituminöses Fossil ist die Boghead- oder Torbanehill-Kohle, welche circa 0,75 Proc. Alkali enthält.

Ihrem Verhalten bei der Verbrennung nach unterscheidet man a) Backkohle, welche sich erweichend schaumig aufbläht und zu einer homogenen, porösen Masse zusammenbackt. — b) Sinterkohle, welche erweicht, sich aber nicht aufbläht und zu einer festen Masse zusammensintert; — c) Sandkohle, welche nicht weich wird, ohne ihre Form zu verändern, oder in Stücke zerfallend mit wenig Flamme brennt und zu Asche verglimmt, oder eine pulvrige Kohle hinterlässt.

Das Brennen mit Flamme hängt bei der Steinkohle nicht allein von überschüssigem Wasserstoffgehalt ab, sondern von dem grösseren Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff in dem wasserbildenden Verhältniss. Man besprengt daher behufs Erzeugung der Flamme die glühenden Steinkohlen mit Wasser, wodurch aber die Zahl der Calorien natürlich herabgedrückt wird.

Der Feuchtigkeitsgehalt ist im Ganzen gering, im Anthracit am kleinsten (circa 3 Proc.) oder ganz fehlend. Der höchste Gehalt ist zu 12 Proc. (bei der sächsischen Kohle) gefunden. Der durchschnittliche Wassergehalt kann zu 5 Proc. angenommen werden.

Der Aschengehalt ist sehr verschieden, und variirt von 0,5 bis zu

30 Proc., in einigen Kohlen kann er sogar über 50 Proc. steigen. Die meisten Steinkohlenarten enthalten Schwefelkies (FeS^2). Bei der Verbrennung auf Herden ist die Aschenmenge stets eine grössere, weil unverbrannte Koksstücke mit der Asche durch den Rost fallen. Im Allgemeinen kann die chemisch bestimmte Menge Asche bis zu 5 Proc. mit 4,5 multiplicirt als Asche in den Rostherden angenommen werden.

Die chemischen Bestandtheile der Steinkohle, abgesehen von den Aschentheilen, sind C, H, O u. N, jedoch in sehr variabelen Verhältnissen. *Peters* fand z. B. folgende Zusammensetzung:

	Mit langer Flamme brennende Kohlen			Mit kurzer Flamme brennende Kohlen		
	mager	sinternd	backend	mager	sinternd	backend
Kohlenstoff, C	80,88	83,36	84,79	91,91	90,75	89,02
Wasserstoff, H	5,25	5,39	5,16	4,04	4,54	5,07
Sauerstoff und Stickstoff, O u. N .	13,87	11,25	10,05	4,05	4,71	5,91

Knapp giebt folgende durchschnittliche Zusammensetzungen: 79,3 C; 4,8 H; 7,8 O; 0,8 N; 7,7 S; 5,55 Asche.

Im Allgemeinen lässt sich der durchschnittliche Heizeffect einer guten trocknen Steinkohle mit 1—3 Proc. Asche zu 7500, bei einem Aschengehalt von 6—9 Proc. zu 7000, bei einem Aschengehalt von 10—13 Proc. zu 6500 Calorien annehmen.

Anthracit ist die kohlenstoffreichste Steinkohlenart. Sein durchschnittlicher Gehalt an Kohlenstoff kann zu 85 Proc., an verbrennbarem Wasserstoff zu 3 Proc. angenommen werden. Sein Heizeffect erreicht bei einem Aschengehalt bis zu 5 Proc. durchschnittlich die Höhe von 7500 Calorien.

Koks, Coaks, sind Steinkohlen, welche durch trockne Destillation von den in der Hitze flüchtigen Bestandtheilen und dem grössten Theile oder allem Schwefel befreit sind. Zur Koksdarstellung werden nur Backkohlen verwendet. Sie bilden dunkel oder hell eisengraue, matte oder metallglänzende, mehr oder weniger spröde Massen und Stücke, welche in feuchter Luft bis zu 5 Proc. Feuchtigkeit aufnehmen. Da die Koks gewöhnlich mit Wasser abgelöscht werden, so steigt der Wassergehalt selbst bis zu 20 Proc.

Der Aschengehalt der Koks ist stets grösser als in der Steinkohle, aus welchen sie gebrannt wurden, und beträgt durchschnittlich 5 Proc., steigt aber auch bis zu 20 Proc. Der durchschnittliche Gehalt ihrer chemischen Bestandtheile lässt sich annehmen zu 90 C; 0,75 H; 5 O. Der Heizeffect entspricht durchschnittlich 6500 Calorien.

Wasserstoff, H=1, ist ein farb- und geruchloses, permanentes, die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas, welches an der Luft mit schwach bläulicher Flamme und starker Hitzeentwickelung zu Wasser verbrennt und sich in Wasser nur wenig löslich zeigt. Sein spec. Gewicht ist 0,06926 (Luft = 1). 1 Liter des Gases wiegt bei 760^{mm} und 0^{0} 0,089578 Grm. Mit einem halben Volum Sauerstoffgas gemischt bildet es sogenanntes

Knallgas, welches angezündet unter heftiger Detonation zu Wasser verbrennt. Wird das Gemisch mit einer aus Thon und Platinschwamm geformten Kugel in Berührung gehalten, so findet die Verbrennung zu Wasser ohne Detonation, aber langsam statt. Ein Gemisch aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff verpufft bei Einwirkung der directen Sonnenstrahlen zu Salzsäuregas. Im Dunkeln wird dieses Gasgemisch dagegen langsam absorbirt, und das Wasser enthält Salzsäure. Glühende Schwermetalloxyde mit Wasserstoffgas in Berührung werden unter Bildung von Wasser reducirt. Leitet man über glühendes Kupferoxyd Wasserstoffgas, so wird dieses, soweit der Sauerstoff des Kupferoxyds reicht, in Wasser verwandelt, welches man durch Chlorcalcium aufnimmt. Diese Wasserbildung findet auch statt, wenn das Wasserstoffgas mit anderen Gasen gemischt ist. Wird eine organische Verbindung, welche Wasserstoff enthält, mit Kupferoxyd oder Bleioxydchromat in einem Verbrennungsrohre geglüht; so verbrennt der Wasserstoff vollständig zu Wasser. — Wasserstoff ist nicht zum Athmen tauglich, hat aber, in grösserer Menge der Luft beigemischt, auf Menschen und Thiere keinen schädlichen Einfluss.

Vom Sumpfgase unterscheidet sich Wasserstoffgas durch die schwach bläuliche Flamme (Sumpfgas brennt mit gelblicher, an den Rändern bläulicher Flamme), und dadurch, dass es mit einem gleichen Volum Chlorgas gemischt (über Wasser) im gebrochenen Tageslichte allmählig in Salzsäuredampf übergeht (bei Sumpfgas entsteht zugleich Kohlensäure, durch Kalkwasser oder eine ammoniakalische Barytsalzlösung nachweisbar).

Bestimmung des Wasserstoffs. 1) Sie geschieht, wenn der Wasserstoff Bestandtheil organischer Verbindungen ist, im Wege der organischen Elementaranalyse, gewöhnlich durch Oxydation mittelst Kupferoxyds oder Bleioxydchromats im Verbrennungsrohr (Fig. 40, S. 527). Das gebildete Wasser wird durch Chlorcalcium, geschmolzene Phosphorsäure, conc. Schwefelsäure oder durch eine andere passende hygroskopische Substanz aufgefangen. (Vergl. *Fresenius*' Anleit. z. quant. chem. Analyse, ferner *Fresenius*' Zeitschrift f. anal. Ch. VII. S. 269 u. VI., S. 136). — 2) Wasserstoff in Gasgemengen lässt sich durch Hinüberleiten des Gases über glühendes Kupferoxyd ebenfalls in Wasser verwandeln und als solches bestimmen. Die Bestimmung im Wasser vergl. unter Wasser. — 3) Wasserstoff in der Verbindung mit Schwefel oder gemischt mit Schwefelwasserstoff. Man entzieht dem Gasgemenge den Schwefelwasserstoff durch Kalihydrat oder durch fein geschlämmtes Manganhyperoxyd, welches mit syrupdicker Phosphorsäure getränkt und zu einer Kugel geformt ist. Dadurch wird Schwefelwasserstoff absorbirt und es kann dieser aus dem Volumverlust berechnet werden. Die Resorption durch Kalihydrat ist nur dann ausführbar, wenn nicht andere Gase gegenwärtig sind, welche ebenfalls von Kalihydrat aufgenommen werden (z. B. Cyan, Kohlensäuregas). Sehr einfach ist die Bestimmung, das Gasgemenge durch zwei glühende Glasröhren zu leiten, von welchem die erste mit feinen Kupferfeilspänen die andere mit Kupferoxyd beschickt ist. Dort bildet sich Schwefelkupfer, hier Wasser, welches durch einen Strom ausgetrockneter Kohlensäure in ein Chlorcalciumrohr übergeführt wird. Das Mehrgewicht des Kupfers

giebt das Gewicht des Schwefels, das des Chlorcalciumrohres das Gewicht des Wassers an ($HO \times 0,11111 = H$). Vergl. auch Bd. I., S. 478. — 4) Wasserstoff in Verbindung mit Phosphor oder gemischt mit Phosphorwasserstoff. Hier kann in ähnlicher Weise verfahren werden, wie unter 3 angegeben ist, indem man das Gasgemenge bei Glühhitze über feine Kupferfeilspäne und Kupferoxyd leitet. Dort entsteht Phosphorkupfer, hier Wasser. Man kann ferner das Gasgemisch über glühendes Kupferchlorür leiten, wobei Phosphorkupfer und Salzsäure entstehen. In das Phosphorwasserstoffgas enthaltende Luftgemisch kann man auch eine durch Aufkochen luftfrei gemachte Kupfersulfatlösung stellen, welche das Phosphorwasserstoffgas allmählig (in 48 Stunden) aufnimmt. Man berechnet dann dieses Gas aus dem Volumverlust. Vergl. auch Bd. I., S. 508. — 5) Wasserstoff in Verbindung mit Arsen oder gemischt mit Arsenwasserstoff. Ein gewisses Volum der Luft*) wird durch eine erwärmte verdünnte Silbernitratlösung, welche sich in einem Kugelapparat befindet, geleitet. Unter Abscheidung von Silbermetall findet sich in der Flüssigkeit Arsenigsäure. Man kann statt des Kugelapparats auch ein längeres Glasrohr nehmen, angefüllt mit Pergamentpapierschnitzel, welche man mit verdünnter Silbernitratlösung angefeuchtet hat. Nach der Operation wäscht man mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt ist, das Papier aus, dampft die Flüssigkeit, mit einigen Tropfen Aetzkalilösung alkalisch gemacht, zur Trockne ein und behandelt den Rückstand nach der *Marsh*'schen oder *Hager*'schen Methode (Bd. I., S. 402 u. 509). — Ob in einer Luftart Hydrüre des Arsens, Phosphors oder Antimons enthalten sind, erforscht man dadurch, dass man die Luftart mit einer wässrigen Lösung des Quecksilberchlorids schüttelt. Arsenwasserstoff erzeugt darin eine braungelbe, Phosphorwasserstoff eine gelbe, Antimonwasserstoff eine weisse Trübung. Vergl. auch Bd. I., S. 509.

Wasserstoffhyperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Wasserstoffbioxyd, HO^2, von Einigen als eine Verbindung von Wasser mit Antozon betrachtet, bildet isolirt und rein eine farblose, syrupdicke, ätzende, organische Farbstoffe zerstörende, selbst bei — 30° nicht erstarrende Flüssigkeit von eigenthümlichem unangenehmem Geruch und zusammenziehendem Geschmack. Spec. Gew. 1,45. Es zersetzt sich in Berührung mit feinzertheilten edlen Metallen in Wasser und Sauerstoff, ebenso unter dem Einflusse einer Erwärmung von 15—20° C, beim Erhitzen jedoch plötzlich, selbst unter Explosion. Zinkoxyd, Bleioxydhydrat, Baryumoxyd, Strontiumoxyd etc. zersetzen es unter Sauerstoffentziehung, Silberoxyd dagegen tritt seinen Sauerstoff an das Wasserstoffhyperoxyd ab, welches in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Aus angesäuerter Jodkalium-

*) Dergleichen Luftvolume werden durch einen sogenannten Aspirator bestimmt. Derselbe ist ein grosses, völlig geschlossenes Gefäss von Glas, Metall, Holz, welches mit einem genau gekannten Volum Wasser gefüllt ist, oberhalb durch ein mit Hahn abschliessbares Rohr mit dem Reactionsapparat, hier mit dem mit Silberlösung versehenen Kugelrohre, in Verbindung steht, und unterhalb einen Hahn hat, das Wasser ausfliessen zu lassen.

lösung scheidet es Jod ab (Nitrite, Hypochlorite und andere ähnliche Verbindungen wirken unter denselben Umständen in gleicher Weise). In kohlensäurehaltiger Luft gelöstes Wasserstoffhyperoxyd, wirkt bläuend auf Jodkaliumstärkepapier. Seine wässrigen Lösungen lassen sich über hygroskopischen Substanzen concentriren; wässrige, sehr verdünnte Lösungen, welche etwas freie Schwefelsäure enthalten, können ohne wesentlichen Verlust ihres Gehalts sogar einige Minuten kochend erhalten werden. — Es entsteht durch Electricitätswirkung auf feuchte Luft, bei Einwirkung verschiedener Säuren, wie Salzsäure, Flusssäure, Phosphorsäure, auf Barymhyperoxyd und bei manchen anderen chemischen Processen. In kleinen Mengen trifft man es in der atmosphärischen Luft, dem Regenwasser, auch im Harn der Thiere an. — In stark verdünnter Lösung in Wasser (Ozonwasser) und in Luft (Ozoninhalationen) wird es als Medicament benutzt. In dieser Verdünnung wirkt es nicht giftig. Ueber die physiologischen Wirkungen concentrirter Wasserstoffhyperoxydlösungen sind Erfahrungen bis jetzt nicht gemacht worden.

Nachweis. Folgende von *Schönbein* angegebene Reactionen stützen sich auf die oxydirenden und desoxydirenden Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds. — **a)** Jodkaliumstärkekleister*) und Eisenoxydulsalz**). Aus Jodkalium scheidet Wasserstoffhyperoxyd Jod aus, es bläut also Jodkaliumkleister, in sehr stark verdünnten Lösungen erfolgt jedoch diese Reaction sehr langsam, bei 50000facher Verdünnung gar nicht, aber augenblicklich oder doch weit schneller auf Zusatz einer geringen Menge einer stark verdünnten Eisenoxydulsalzlösung, vorausgesetzt, dass die verdünnten Wasserstoffhyperoxydlösungen wenigstens eine Spur freier Säure enthalten***). — **b)** Aus einem Gemisch †) der stark verdünnten Lösungen des Ferridcyankaliums und eines Eisenoxydsalzes fällt Wasserstoffhyperoxyd Berlinerblau aus. Beim Vermischen dieser Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Wasser, welches $^1/_{50000}$ Wasserstoffhyperoxyd enthält, färbt sie sich zwar anfangs grün, wird aber allmählig blau. Hier ist dagegen die Anwesenheit freier Säure möglichst zu vermeiden. — **c)** Tingirt man eine Wasserstoffhyperoxydlösung schwach mit einer 0,001proc. Kalihypermanganatlösung, welche mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, so tritt Reduction und Entfärbung ein. — **d)** Indigotinktur und Eisenoxydulsalzlösung. Man tingirt die Wasserstoffhyperoxydlösung mit Indigotinktur bläulich und setzt dann einige Tropfen stark verdünnter Eisenvitriollösung dazu. Es erfolgt alsbald oder allmählig Entfärbung. — **e)** Bleilösung ist besonders zum Nachweise minimaler Spuren Wasserstoffhyperoxyds geeignet, welches Bleihyperoxyd bildet, das

*) bereitet aus 1 Jodkalium, 20 Stärke, 500 Wasser.

**) Eine 0,25proc. Eisenoxydulsulfatlösung oder eine 0,5proc. Eisenoxydulammonsulfatlösung.

***) Jodkaliumkleister wird auch gebläut durch Nitrite, Salpetrigsäure, Untersalpetersäure, in stark verdünnten wässrigen Lösungen, wenn freie Schwefelsäure gegenwärtig ist.

†) Eine 0,1proc. Ferridcyankaliumlösung wird mit so viel Eisenoxydsulfatlösung versetzt, dass die Flüssigkeit merklich braun gefärbt erscheint.

sich wiederum leicht mittelst Jodkaliumstärkelösung nachweisen lässt. Zu 100 CC. Wasser, welches Wasserstoffhyperoxyd enthält, setzt man circa 5 Tropfen einer klaren Bleioxydkalihydratlösung, dann nach und nach 4—5 Tropfen Bleiessig oder soviel, dass sich ein deutlicher Niederschlag einstellt, schüttelt um, setzt etwa 4 Stunden bei Seite, decanthirt die klare oder wenig trübe Flüssigkeit, sammelt den Niederschlag in einem kleinen Filter und wäscht diesen mit Wasser aus. Von diesem Niederschlage setzt man eine kleine Menge zu einem auf einer weissen porcellanenen Fläche befindlichen Gemisch aus 1—2 Tropfen Jodkaliumstärkelösung, 1—2 Tropfen Wasser und 1 Tropfen verd. Essigsäure. Es findet sofort Bläuung statt, war Bleihyperoxyd gegenwärtig.

Kleine Mengen Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen befolgt man (nach *Houzeau*) folgenden Gang: Man operirt mit 1, 2, 3 oder 4 CC. der Flüssigkeit, welche man im Augenblick des Versuchs, wenn sie neutral oder alkalisch ist, mit einer sehr verdünnten Schwefelsäure (5 CC. = 6,125 Millig. SO^3HO) ansäuert. Das Zutröpfeln der Jodkaliumlösung muss stets erst nach dem Ansäuern geschehen. 1. Versuch. Es tritt in der Kälte eine gelbe oder rothe Färbung ein, es können also Wasserstoffhyperoxyd, Nitrite etc. vorhanden sein. — 2. Versuch. Man wiederholt denselben Versuch, nachdem man die angesäuerte Flüssigkeit 2 oder 3 Minuten aufgekocht hat, um die nitrösen oder chlorigen Säuren auszutreiben. Tritt dann auf Zusatz von Jodkalium Färbung ein, so ist damit die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd angezeigt. — 3. Versuch. Es findet in der Kälte keine Färbung statt, wohl aber in der Wärme, was ein Zeichen der Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds ist. — 4. Versuch. Es tritt weder in der Kälte noch Wärme Färbung ein. In diesem Falle setzt man mit den Reagentien etwas Chloroform hinzu und schüttelt 5 bis 6 Minuten bei 40° C. Färbt sich das Chloroform rosenroth, so ist dies ein Zeichen von der Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds. Bleibt die Färbung aus, so kann man entweder völlige Abwesenheit des Hyperoxyds oder eine kaum nachweissbare Spur desselben annehmen.

In meteorologischen Experimenten ist eine grössere Empfindlichkeit der Reaction nöthig, und man muss deshalb die zu prüfende Flüssigkeit concentriren. Die Concentration einer sehr verdünnten Wasserstoffhyperoxydlösung (30 CC. = 0,38 Milligm. HO^2) ist nach *Thénard* im trocknen Vacuum ausführbar, auch in einer mit Aetzkalk ausgetrockneten Atmosphäre, ferner bei sehr geringen Mengen Flüssigkeit. (30—50 CC.); bei grösseren Mengen würde sich das Hyperoxyd zugleich verflüchtigen. Man kann das oxygenirte Wasser auch durch Destillation bei niederer Temperatur concentriren. Reines Wasser geht hierbei zuerst über. Durch eine Destillation bei niederer Temperatur kann man sogar das oxygenirte Wasser von anderen fixen gelösten Stoffen befreien. Das beste Mittel, die Lösung des oxydirten Wassers zu concentriren, ist sie in einem *Carré*'schen Apparate theilweise gefrieren zu lassen. Niemals entsteht im Wasser, welches gefriert, oxygenirtes Wasser.

Für quantitative Bestimmung hat *Houzeau* ein alkalimetrisches Verfahren angegeben, welches sich dem Schema (Ac = Säure) $HO^2 + KJ$

$+ Ac = HO + KO,Ac + J$ accommodirt. Die Jodkaliumlösung wird aus 3 Grm. des Salzes und 100 Grm. Wasser bereitet. Die titrirte Säure entspricht der Gleichung

$$5\ CC. = 6,125\ Millig.\ SO^3,HO = 2,125\ Millig.\ HO^2.$$

Die alkalische Normallösung wird mit einer weingeistigen Alkalilösung durch Verdünnen mit gekochtem Wasser dargestellt.

Das Verfahren ist folgendes: Man giesst zuerst die Säure in die neutrale Wasserstoffsuperoxydlösung und setzt dann einen schwachen Ueberschuss der Jodkaliumlösung hinzu (gewöhnlich genügen einige Tropfen), erwärmt das Gemisch in einem Stehkölbchen und kocht, bis alles Jod ausgetrieben ist. Hierauf titrirt man mit der Alkalilösung.

Kohlenwasserstoffgas. Man unterscheidet hauptsächlich ein leichtes (Sumpfgas) und ein schweres (ölbildendes Gas); letzterem reihen sich Propylen, Butylen etc. an.

1) Leichtes Kohlenwasserstoffgas, Sumpfgas, Grubengas, Metylwasserstoff (C^2H^4) entsteht in Sümpfen, Steinkohlenlagern und sammelt sich in den Kohlenschachten (schlagende Wetter). Es entsteht überhaupt auch bei der fauligen Gährung und der trocknen Destillation organischer Stoffe (daher ein Bestandtheil des Leuchtgases. Vergl. dass.), beim Auflösen von kohlehaltigem Eisen in verdünnten Mineralsäuren, beim Erhitzen eines Acetats mit überschüssigem Aetzkali oder Aetzkalk. — Es ist rein ein geruch- und geschmackloses, neutrales, permanentes Gas von 0,5576 spec. Gew. (1 Liter wiegt 0,7243 Grm.) und verbrennt mit bläulicher Farbe zu Kohlensäure und Wasser. Ein Volum des Gases mit 2 Vol. Sauerstoff gemischt und angezündet, verbrennt mit heftiger Explosion zu 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäuregas. 1 Th. Sumpfgas löst sich bei 0° in 18—20 Th. Wasser. Es unterhält das Athmen nicht, kann aber mit ausreichender Menge Luft gemischt ohne Gefahr längere Zeit eingeathmet werden. Enthält die Luft mehr als 40 Vol. Proc. Sumpfgas, so macht sich ein Druck und Schmerz in den Schläfen und Augen fühlbar. — Auf Grubengas sind conc. Schwefelsäure, Salpetersäure, erhitzter Chlorschwefel, Phosphorperchlorid, Antimonchlorid ohne alle Einwirkung. — Von conc. rauchender Schwefelsäure wird es nicht absorbirt. — Mit Chlor verbindet es sich (über Wasser) nicht im Dunklen, dagegen im Lichte oder angezündet unter heftiger Detonation, unter Bildung von Kohlensäure und Salzsäure; im zerstreuten Tageslichte geht diese Reaction allmählig vor sich. Hierzu sind 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sumpfgas erforderlich. Bei Gegenwart von Kohlensäure entstehen gleichzeitig Chloroform und Kohlenstoffperchlorid. — Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet wird es zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Letzteres wird zuerst durch Chlorcalcium, erstere dann durch Kalilauge oder durch eine ammoniakalische Chlorbaryumlösung aufgefangen. Vergl. auch unter Leuchtgas.

2) Schweres Kohlenwasserstoffgas, Aethylen, ölbildendes Gas, Elaylgas (C^4H^4 oder CH) entsteht neben Sumpfgas bei der trocknen Destillation besonders sauerstoffarmer, nicht flüchtiger organischer Substanzen

(daher ein Bestandtheil des Leuchtgases), beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Th. Weingeist mit 4 Th. conc. Schwefelsäure. Es wird in der Natur nicht fertig gebildet angetroffen. — Es bildet ein farbloses, fast geschmackloses, eigenthümlich ätherisch, aber unangenehm riechendes, neutrales, durch starke Kälte und Druck tropfbar flüssig werdendes Gas von 0,9784 sp. Gew. (1 Liter wiegt 1,251 Grm.), und verbrennt mit hellleuchtender Flamme, mit atmosphärischer Luft gemischt unter heftiger Detonation. Wasser löst bei 0° 0,256, bei 20° 0,149 Vol., Weingeist (von 0,792 sp. G.) bei 0° 3,6, bei 10° 3,08, bei 25° 2,7 Vol. Aethylen. Ein Gemenge von 1 Vol. Aethylen und 3 Vol. Sauerstoff verbrennt angezündet unter Detonation zu 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf. Es ist nicht athembar und soll bis zu 20 Vol. Proc. der Luft beigemischt Vergiftungssymptome bewirken. In der Rothglühhitze zerfällt es in Kohlenstoff und Sumpfgas. Mit Chlorgas erhitzt verwandelt es sich unter Abscheidung von Kohlenstoff in Salzsäure. — Mit Chlor oder Brom*) verbindet es sich schon in der Kälte und im Dunklen zu flüchtigen, ölartigen, ätherartig riechenden Flüssigkeiten ($C^4H^4Cl^2$; — $C^4H^4Br^2$). — Von rauchender Schwefelsäure wird es (wie auch andere höhere Kohlenwasserstoffe) allmählig und vollständig absorbirt. Gewöhnliche conc. Schwefelsäure bewirkt dies nur unvollkommen unter wiederholtem heftigen Schütteln (unter Bildung von Aethylschwefelsäure). Einem Gasgemenge entzieht man das Aethylen durch eine Kohkskugel, welche mit rauchender Schwefelsäure getränkt ist, und bestimmt es aus dem gasometrischen Verlust. Die Kohkskugel stellt man in der Weise dar, dass man in einer eisernen Kugelform das spiralig gewundene Ende eines Platindrahtes mit dem Pulver aus gleichen Theilen Kohks und Cannelkohle umgiebt, presst und glüht. — Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet verbrennt Aethylen zu Kohlensäure und Wasser. Vergl. auch unter Leuchtgas.

3) Propylen (C^6H^6) entsteht beim Hindurchleiten der Valeriansäure- oder Amylalcoholdämpfe durch ein rothglühendes Rohr, bei der trocknen Destillation der Fettsäuren, des Zuckers mit Natronkalk, eines Gemisches aus äquivalenten Mengen Kaliacetat und Kalkoxalat, des Glycerins mit Jodphosphor etc. Es ist ein durch Kälte und Druck schwer condensirbares Gas, von welchem Wasser circa $^1/_8$, wasserfreier Weingeist circa 12 Vol. absorbirt. Rauchende Schwefelsäure verschluckt dieses Gas begierig, englische Schwefelsäure nach mehrmaligem Schütteln. Chlor und Brom verbinden sich mit dem Propylen zu ätherartigen Flüssigkeiten.

4) Butylen (C^8H^8) verhält sich gegen Schwefelsäure, Chlor und Brom wie Aethylen und Propylen, bildet aber unter 0° eine farblose Flüssigkeit.

Leuchtgas ist ein gasiges Product der trocknen Destillation nicht flüchtiger organischer, besonders sauerstoffarmer Substanzen. Die Bestandtheile des Leuchtgases sind im Allgemeinen dieselben, nur ihre Mengen-

*) Die Bromverbindung erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen. Einen Bromüberschuss entzieht man durch Kalihydrat.

verhältnisse sind unendlich verschieden. Die Bestandtheile des Leuchtgases classificirt man gewöhnlich als 1) leuchtende oder lichtgebende, welche beim Verbrennen leuchtenden Kohlenstoff abscheiden, z. B. die sogenannten schweren Kohlenwasserstoffgase und von der empirischen Formel CH (Aethylen, Propylen, Butylen), ferner Acetylen (C^4H^2), Benzol, Styrolen, Naphthalin etc.; 2) verdünnende, welche beim Verbrennen wohl starke Hitze erzeugen, aber keinen leuchtenden Kohlenstoff abscheiden, wie Sumpfgas, Wasserstoff, Kohlenoxyd, oft 70—90 Vol. Proc. betragend. Diese Gase bewirken eine nothwendige Verdünnung der leuchtenden Bestandtheile, denn sie erzeugen bei der Verbrennung diejenige Hitze, durch welche der abscheidende Kohlenstoff weissglühend wird, im anderen Falle würden die leuchtenden Bestandtheile mit wenig leuchtender und russender Flamme brennen. Andererseits dienen diese verdünnenden Gase als Lösungsmittel für die Dämpfe der flüssigen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphthalin, Butylen etc.) 3) Verunreinigende Bestandtheile, wie Kohlensäure, Ammon, Cyan, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff. — Je nach der Substanz, aus welcher das Leuchtgas bereitet ist, unterscheidet man Steinkohlengas, Holzgas, Torfgas, Oelgas, Harzgas, Petroleumgas etc. *Firle* fand ein gereinigtes Steinkohlenleuchtgas dem Vol. nach zusammengesetzt aus 37,97 Wasserstoff, 39,37 Sumpfgas, 3,97 Kohlenoxyd, 4,29 schweren Kohlenwasserstoffen, 9,99 Stickstoff, 0,61 Sauerstoff, 0,41 Kohlensäure. Schieferölgas, Petroleumgas, Theergas sind vorzugsweise reich an schweren Kohlenwasserstoffen. Das Leuchtgas wird Gegenstand der Untersuchung auf den Gehalt seiner leuchtenden, verdünnenden und verunreinigenden Bestandtheile, auf das Leuchtvermögen seiner Flamme und, da das Leuchtgas einerseits mit Luft gemischt beim Anzünden heftige Detonationen bewirkt, andererseits eingeathmet ein Gift ist und tödtet, so ist seine Bestimmung und sein Nachweis in forensischer Beziehung eben keine seltene Aufgabe des Chemikers.

Leuchtkraft des Leuchtgases. Prüfung des Leuchtgases. Die Leuchtkraft der Leuchtgasflamme hängt von der Menge des ausscheidenden Kohlenstoffs und von der höheren Temperatur dieses Kohlenstoffs ab. In letzterer Beziehung ist zu bemerken, dass nur der weissglühend ausgeschiedene Kohlenstoff die stärkere Leuchtkraft besitzt. Die Einflüsse, welche einerseits der Abscheidung dieses Kohlenstoffs in der Flamme hindernd entgegentreten oder sie mehr oder weniger vernichten, oder die Temperatur des abscheidenden Kohlenstoffs herabdrücken, sind auch die Ursachen der Leuchtkraftverminderung. Hier gehören zunächst a) übermässiger Luftzufluss, resp. Sauerstoffzufluss, denn wenn man eine Leuchtgasflamme im Sauerstoffgase abbrennt, so zeigt sie keine oder fast keine Leuchtkraft mehr. Diese schwindet ebenso, wenn man das Leuchtgas mit zuviel Luft gemischt aus einer engen Oeffnung ausströmen lässt und anzündet. b) Ein grosser Gehalt an Kohlensäure im Gase und die Bildung derselben in der Flamme drückt die Leuchtkraft stark herab, denn der im Moment der Abscheidung befindliche weissglühende Kohlenstoff und die Kohlensäure verschmelzen zu Kohlenoxyd (CO^2 u, C geb. 2CO) und dieses verbrennt bekanntlich mit nicht leuchtender Flamme.

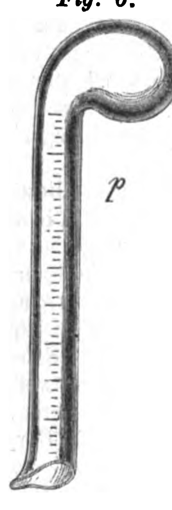
Andererseits zerstört 1 Vol. Kohlensäuregas die Leuchtkraft eines halben Vol. Aethylengases, denn Aethylengas (C^4H^4) zerfällt in der Glühhitze in Sumpfgas und Kohlenstoff (C^4H^4 geb. C^2H^4 u. 2C), und dieser Kohlenstoff bildet mit Kohlensäure Kohlenoxyd (2C und $2CO^2$ geb. 4CO), welches, wie schon bemerkt, mit nicht leuchtender Flamme brennt. Da auch ein Gehalt des Leuchtgases an Schwefelverbindungen beim Brennen zu Schwefligsäuredampf verbrennt, ein Gehalt an Ammon die Bildung von Salpetrigsäure veranlasst, so ist die Prüfung des Leuchtgases auf einen Gehalt von Kohlensäure, Schwefelverbindungen und Ammon von wesentlichem Interesse. Weniger wesentliche Verunreinigungen sind das in unbedeutenden Mengen darin vorkommende Cyan, ferner Luft oder Stickstoff und Sauerstoff.

Zur quantitativen Untersuchung des Leuchtgases (der Gase überhaupt) bedient man sich circa 10 Centim. langer Reagircylinder von nicht zu dünnor Wandstärke und geradem Rande, so dass sie mit dem Finger oder einem Kork, ohne Gefahr, dicht geschlossen werden können. Diese Gläser füllt man mit Wasser oder Quecksilber (je nach der Art des Gases), stellt sie umgekehrt (die Oeffnung nach unten gerichtet) in Wasser oder Quecksilber und leitet durch ein S-förmig gebogenes Röhrchen das Gas in den Cylinder, so dass dessen Oeffnung gerade von dem Wasser oder dem Quecksilber abgesperrt ist. Das Einbringen der Reagentien in diese mit dem Gase gefüllten Cylinder ist verschieden, je nach der Art des Reagens. Sind die Cylinder graduirt z. B. mit einer 10theiligen Scala versehen, so kann mit der qualitativen Prüfung eine natürlich nur annähernd quantitative verbunden werden. Viele Gasbestandtheile lassen sich mit Hilfe eines Aspirators (S. 29, Bd. II), durch verschiedene Reagentien hindurchgeleitet, erkennen.

Die qualitative Gasanalyse prüft, nach geschehener Bestimmung des spec. Gew., zuerst das Verhalten des Gases gegen Kalihydrat in trocknen Stücken oder in Lösung. Diese nimmt mit Leichtigkeit auf: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure, Cyan. Die Kalihydratlösung nimmt auch Ammongas auf. Leitet man das durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure aus dem Kalihydrat entwickelte Gas in Kalkwasser, so entsteht bei Gegenwart von Kohlensäure eine Trübung. Schwefelwasserstoff giebt sich hierbei durch den Geruch zu erkennen. Schwefligsäure erkennt man, wenn man die Kalilösung mit Chlorwasser versetzt, dann mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbaryum prüft. Es fällt Barytsulfat aus. Der Nachweis von Cyan geschieht durch Zusatz von etwas Eisenvitriol, den man mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt hat, zu der mit Salzsäure nur zum Theil neutralisirten Kalilösung, durch Umschütteln und Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zum Ueberschuss. Es scheidet Berlinerblau aus. Ammon erkennt man durch einen genährten mit Salzsäure benetzten Glasstab. Lässt man das Gasgemisch mit Hilfe eines Aspirators durch verschiedene erwärmte Reagentien treten, z. B. durch *a*) verd. Schwefelsäure, *b*) durch wässrige Silbernitratlösung, *c*) durch eine Schicht feuchten Manganhyperoxyds, *d*) durch feuchtes Quecksilberoxyd, *e*) durch Kalihydratlösung, so werden sich bei *a* Ammon, bei *b* Schwefel-

wasserstoff und Acetylen*), bei *c* Schwefligsäure**), bei *d* Cyanwasserstoff, bei *e* Cyan nachweisen lassen. Bringt man ein an Platindraht befestigtes feuchtes Phosphorkügelchen in das Gasgemisch, so wird es sich an einem warmen oder sonnigen Orte mit weisslichen Nebeln umziehen, wenn Sauerstoff zugegen ist. Bringt man in das Gasgemisch (über Wasser) einige wenige Blasen Chlorgas und es vermindert sich dadurch das Gasvolum, es bilden sich kleine ölartige Tröpfchen an der Cylinderwandung, das Wasser nimmt auch einen ätherähnlichen Geruch an, so ist Aethylen (oder ein anderes schweres Kohlenwasserstoffgas) anzunehmen. Lässt man mehr Chlorgas zutreten und gebrochnes Tageslicht darauf einwirken, so findet man nach 3—5 Stunden entweder gebildete Salzsäure und Kohlensäure, wenn Sumpfgas (theils auch Kohlenoxyd) gegenwärtig war, oder auch nur Salzsäure, wenn das Chlor nur auf Wasserstoff wirkte. Da Kohlenoxyd mit Chlor über Wasser und im Sonnenlicht auch Salzsäure und Kohlensäure bildet, so entzieht man dieses Gas vor der Behandlung des Gasgemisches mit Chlor durch eine concentrirte salzsaure Kupferchlorürlösung, welche man mit einer Kugel von Papiermaché aufgenommen hat, auch hat man die von Hause aus gegenwärtige Kohlensäure (Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff) vorher mittelst Kali zu beseitigen. Um Wasserstoff nachzuweisen, entzieht man dem Gasgemisch durch Schütteln mit Kalihydratlösung Kohlensäure, Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff (auch zum Theil Ammon), durch eine Lösung von Pyrogallussäure in Kalihydratlösung den Sauerstoff, durch salzsaure Kupferchlorürlösung Kohlenoxydgas, durch rauchende Schwefelsäure Aethylengas, Benzol und andere schwere Kohlenwasserstoffe, bringt nun den Rest des Gasgemisches über Quecksilber in einen Retortencylinder (Fig. 6), schiebt mittelst eines Eisendrahtes ein Kaliumkügelchen in den Bauchtheil des Retortencylinders, erhitzt das Kaliumkügelchen mit einer Weingeistflamme allmählig bis zum Schmelzen und erhält es eine Zeitdauer in diesem Zustande. Es absorbirt das Kalium Wasserstoff, indem sich Kaliumwasserstoff bildet, an seiner grünen pulvrigen Form kenntlich. Das Volum des Gases nimmt hierbei ab. Stickstoff bildet den letzten Rest des Gases. Schwefelkohlenstoff weist man sehr einfach nach, wenn man das Gasgemisch durch Schütteln mit Bleiessig oder durch Hindurchleiten durch Bleiessig von Schwefelwasserstoff (und Kohlensäure) befreit in ähnlicher Weise mit einer erwärmten weingeistigen Lösung von Bleizucker in Aetzkalilauge behandelt. Diese

Fig. 6.



Gasometrischer Retortencylinder.

*) Die sogenannten schweren Kohlenwasserstoffgase erzeugen in einer Silbernitratlösung, sowie auch in ammoniakalischer Kupferlösung mehr oder weniger explosive Niederschläge. Aus der Silberverbindung kann das Gas durch Salzsäure ausgetrieben werden.

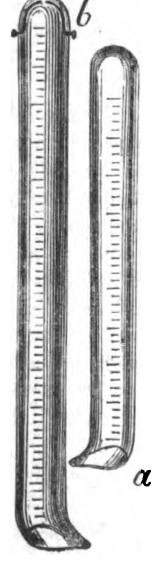
**) Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff können nie zugleich vorhanden sein, weil sich beide Gase gegenseitig zersetzen. Vergl. Bd. I, S. 493.

Lösung bräunt sich und Schwefelblei scheidet ab. Nach *Vogel* kann man auch das Gasgemisch durch eine weingeistige Kalihydratlösung leiten, in welcher Schwefelkohlenstoff xanthogensaures Kali erzeugt, welches mit Kupfervitriol einen zeisiggelben Niederschlag giebt. Naphtalin setzt sich an die Wandungen des Gefässes in Krystallchen an, wenn man das Gasgemisch einer Kälte von circa 20⁰ einige Tage aussetzt. Anilin geht beim Schütteln einer grösseren Menge des Gasgemisches (weil diese Stoffe nur in geringer Menge darin vorkommen) mit verd. Schwefelsäure in diese über. Die Schwefelsäure dampft man im Wasserbade soweit als möglich ab und setzt dann einen Tropfen Kalibichromatlösung hinzu. Es entsteht im Verlaufe einiger Minuten eine schön blaue dauernde Farbenreaction. In die verd. Schwefelsäure gehen auch Picolin, Leucolin und andere verwandte Basen über, können aber wegen ihrer geringen Menge nur schwierig bestimmt werden. Carbolsäure oder Phenylalkohol findet sich häufig im Leuchtgase, jedoch auch nur in kleiner Menge. Man schüttelt ein grösseres Volum des Gases mit Weingeist. Die weingeistige Lösung bei gelinder Wärme concentrirt färbt Eisenchloridlösung oder einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blau. Benzol (Benzin) lässt sich nur dadurch nachweisen, dass man das Gas durch eine mit rauchender Salpetersäure gefüllte und gelind erwärmte Kugelröhre leitet, das Benzin in Nitrobenzol verwandelt, die Salpetersäure dann mit einem 5fachen Vol. Wasser verdünnt und nun mit einem Gemisch aus circa 9 Th. Chloroform und 1 Th. Aether durchschüttelt. Letzteres nimmt das Nitrobenzol auf und hinterlässt es, wenn es mit einigen Tropfen Wasser bei circa 30⁰ C. abdunstet. Man nimmt den feuchten Rückstand mit Weingeist auf und bringt die Lösung in ein Kölbchen, worin sich verdünnte Schwefelsäure und Zinkmetall befinden, um das Nitrobenzol in Anilin überzuführen und die Reaction auf letzteres zu bewerkstelligen. (Vergl. auch unter Nitrobenzol Bd. I. 578 und oben unter Anilin).

Untersuchung der Luft auf Leuchtgasgehalt. Eine solche bietet viel Schwierigkeiten, besonders wenn die Luft wenig Leuchtgas enthält und die Frage gestellt ist, ob eine Vergiftung durch Leuchtgas oder Kohlendunst bewirkt wurde. In beiden Luftarten ist Kohlenoxyd als giftigster und characteristischer Bestandtheil vertreten, auch wird die Kohlensäure in beiden Fällen reichlich vorhanden sein, es müssen also, das Leuchtgas zu erkennen, andere characteristische Leuchtgasbestandtheile nachgewiesen werden. Zunächst fängt man mit einer mit Wasser oder besser Kalkwasser gefüllten Flasche, welche man in dem oberen Raume des angeblich mit leuchtgashaltiger Luft gefüllten Zimmers sich entleeren lässt, die Luft auf und versucht durch Anzünden dieser Luft eine Detonation zu bewirken, welche unzweideutig die Anwesenheit von Leuchtgas angiebt. Andererseits ist, wenn die Detonation ausbleibt, der characteristische Geruch des Leuchtgases, wenn dieses auch äusserst verdünnt ist, ein wesentliches Merkmal. Behufs des chemischen Nachweises setzt man eine Reihe theils U-förmiger Röhren, theils Kugelapparate, durch enge Glasröhren verbunden, zusammen, und leitet mittelst eines Aspirators ein grosses Volum der Luft des betreffenden Raumes durch dieses mit Reagentien versehenen Röhren-

system. Das erste Rohr enthält verdünnten Bleiessig, welcher Kohlensäure und Ammon zurückhält (Schwefelverbindungen fehlen im gereinigten Leuchtgase gewöhnlich), der zweite Fliesspapierstreifen mit Palladiumoxydulsalzlösung befeuchtet (behufs Reaction auf Kohlenoxydgas), das dritte rauchende Salpetersäure, um das Benzol als einen wesentlichen Theil des Leuchtgases aufzufangen und in Nitrobenzol zu verwandeln, und da letzterer Versuch leicht ohne Resultat bleiben kann, so sammelt man einen Theil des ausdem Salpetersäure-Kugelrohr austretenden Gases, zuvor durch ein viertes Rohr mit einer Lösung von Pyrogallussäure und Kalihydrat geleitet, in dem oben erwähnten Retortenrohr (Fig. 6), um in diesem mit Kalium auf Wasserstoff, mit etwas Chlor oder Brom auf Aethylengas zu fahnden. Beträgt der Leuchtgasgehalt der Luft nicht über 5 Volumproc., so wird der chemische Nachweis in dieser Weise schwer gelingen. Ein letzter Versuch ist die Bestimmung des spec. Gew. des Luftgemisches. Letzteres führt man mittelst eines Aspirators durch Kalkwasser und eine verdünnte Bleizuckerlösung, dann durch ein Chlorcalciumrohr und sammelt es in dem zur Wägung bestimmten Glaskugel. Da das Kohlensäuregas der Luft entzogen ist, so wird das spec. Gew. derselben, wenn sie Leuchtgas enthält, um Vieles geringer sein. Ein spec. Gew. von 0,980—0,999 lässt, wenn Leuchtgas nicht erwiesen werden kann, auf Kohlenoxydgas schliessen. (Vergl. weiter unten *Lipowitz*'s Methode der Bestimmung des spec. Gew. des Leuchtgases).

Fig. 7.



a Absorptionsröhre
b Eudiometerröhre.

Quantitative Analyse des Leuchtgases. Dieselbe lässt sich in verschiedener Weise ausführen. — *A*) Gasometrische Methode. Die Volummessung der Gase, also auch des Leuchtgases muss in einem Raume zur Ausführung kommen, welcher möglichst wenig einem Temperaturwechsel ausgesetzt ist. Die hierzu nöthigen Absorptions- und Eudiometerröhren sind kalibrirt und mit Millimetertheilung (Cubikmillimetertheilung) versehen. Das Eudiometerrohr ist von starkem Glase und an seinem geschlossenen Ende mit zwei Platindrähten versehen, welche dicht und fest in das Glas eingeschmolzen sind und mit ihren innerhalb des Rohres befindlichen Enden sich unter geringer Distanz gegenüberstehen. Am offenen Ende haben die Röhren ein schnabelige Ausschweifung, welche das Umfüllen der Gase in andere Gefässe erleichtert.

Da das Volum eines Gases von dem darauf lastenden Druck und der jeweiligen Temperatur abhängig ist, so erfordert die gasometrische Methode eine stete Beobachtung dieser beiden Einflüsse auf das Volum des Gases. Liegen die Niveaus der Sperrflüssigkeiten (Quecksilber, Wasser) innerhalb und ausserhalb des Eudiometer- oder Absorptionsrohres in derselben Ebene, so steht auch das Gas in dem Rohr unter demselben zur Zeit stattfindenden Luftdrucke wie die Sperrflüssigkeit ausserhalb des Rohres. Mit einer Aenderung des Luftdruckes erfolgt

gleichzeitig auch eine Volumveränderung des Gases in dem Rohre, wie bekannt nach dem *Mariotte*'schen Gesetze im umgekehrten Verhältniss. Eine Veränderung des Gasvolums wird anderseits durch das geringste Steigen und Fallen der Temperatur bewirkt. Um die Gasvolume vergleichbar zu machen und die Volume der speciellen Gase genau zu bestimmen, ist es allgemein angenommene Regel, sie auf einen Barometerstand von 760 Millimeter (Quecksilberhöhe) und einen Thermometerstand von 0° C. zu reduciren. Die Gase dehnen sich durch Wärme gleichmässig aus, und es beträgt diese Ausdehnung für jeden Grad des Celsiusthermometers 0,00366 oder das $^1/_{273}$ des ursprünglichen Gasvolums. Ein bei t^0 gemessenes Gasvolum V_t wird bei 0° C. das Volum V_0 haben, nach der Formel $V_0 = V_t \frac{273}{273 + t}$. Ein Gasvolum V_m bei einem Barometerstande von m wird bei 760^{mm} das Volum V_h haben, nach der Formel $V_h = V_m \frac{m}{760}$. Demnach wird ein bei t^0 C. und m Millimeter Barometerstand gemessenes Gasvolum bei 0° und 760^{mm} das Volum $V = V_{m,t} \frac{m}{760} \times \frac{273}{273 + t}$ fassen. 100 CC. Luft von 20° C. und bei 750^{mm} Barometerstand und fassen bei 0° und 760^{mm} 91,948 CC. (denn $100 \times \frac{750}{760} \times \frac{273}{273 + 20} = 91,948$). Während der Analyse ist jede Beobachtung an der Eudiometerröhre genau zu notiren und das Gasvolum vor und nach der Absorption, Reaction oder Volumveränderung auf das Normalmaass, auf 0° und 760^{mm} zu reduciren.

Da die pneumatische Wanne nicht die Tiefe hat, um die Eudiometerröhre stets so weit in das Quecksilber einzusenken, dass die Niveaus des Quecksilbers in Rohr und Wanne in dieselbe Ebene zu liegen kommen, eine höhere Quecksilbersäule in der Röhre den Druck auf das Gas vermindert, so ist die Höhe dieser Quecksilbersäule über das Niveau des Quecksilbers in der Wanne von dem Barometerstande in Abzug zu bringen. Ist das Gasvolum bei einem Barometerstande von 756^{mm} bestimmt und der Unterschied zwischen dem inneren und äusseren Quecksilberstande beträgt 16 Millimeter, so ist der Druck auf das Gas $= 756 - 16 = 740^{mm}$. Die Wannen haben an ihren schmalen Seiten Spiegelgläser, um jenen Unterschied des Quecksilberstandes mit Hilfe eines kleinen Fernrohres bequem abzulesen oder zu bestimmen.

Als Absorptionsmittel der Gase können nur solche Substanzen zur Anwendung kommen, welche entweder keine oder eine genau bestimmbare Dampftension haben. Man bringt diese Absorptionsmittel in Form von Kugeln, welche das spiralig gewundene Ende eines Platin- oder Eisendrahtes umschliessen. Schmelzbare Substanzen werden in einer Kugelform geschmolzen, in welche man jenes spiralig gewundene Ende des Drahtes eingelegt hat. In dieser Art bereitet man Chlorcalcium-, Kalihydrat-, Kohkskugeln. Zur Darstellung letzterer mischt man 2 Theile Kohks und 1 Theil Backkohle oder Sinterkohle als feines Pulver, presst dieses

in eine Kugelform, in welche man das gewundene Ende des Platindrahtes vorher eingelegt hat und glüht. Diese Kohkskugeln sind porös und vermögen bedeutende Mengen von Absorptionsflüssigkeiten aufzunehmen. Wären sie zu porös, so tränkt man sie mit dünner Zuckerlösung und glüht sie nochmals aus. Andere Kugeln fertigt man aus Papiermaché oder aus in Wasser geschütteltem weichem Filtrirpapier, welches man ausdrückt mit Leimwasser oder besser mit höchstverdünntem Traganthschleim nochmals anfeuchtet, ausdrückt und in der Kugelform an Platindraht presst. Diesen Kugeln haften, wenn man sie unter das Quecksilber der pneumatischen Wanne bringt, stets einige Luftbläschen an. Diese versucht man durch Bestreichen mit dem Finger unter dem Quecksilberniveau zu detachiren, ehe man die Kugel in das Gasrohr hinaufschiebt.

Man bringt irgend ein Volum (a) des ausgetrockneten Gases in das graduirte Gasrohr, reducirt das Volum auf 0^0 und 760^{mm} und führt nun die an Eisendraht befestigte Kalikugel ein. Damit dieselbe die Wand des Gasrohres nicht berührt, hat man sie mit einem lockeren Eisendrahtgeflecht umhüllt. Nachdem sie 12 Stunden im Gase verweilt hat und eine Volumveränderung nicht mehr beobachtet wird, so schiebt man noch eine zweite Kalikugel hinein. Findet im Laufe mehrerer Stunden dennoch keine Volumverminderung statt, so ist auch alle Kohlensäure*) absorbirt, und die Kugel wird entfernt. Das Gasvolum (b) wird nun wieder auf 0^0 und 760^{mm} reducirt. Man verfährt nun mit 2—3 Kohkskugeln, welche mit rauchender Schwefelsäure getränkt sind, in gleicher Weise, so lange bis eine Gasverminderung nicht mehr stattfindet, bis alles Aethylengas und andere schwere Kohlenwasserstoffgase von der Schwefelsäurekugel aufgenommen und entfernt sind. Das Gasvolum (c) wird wieder auf die Normalpunkte des Thermometer- und Barometerstandes reducirt. In ähnlicher Weise werden zur Absorption des Sauerstoffs Kohkskugeln eingeführt, welche mit einer gesättigten Lösung der Pyrogallussäure in conc. Kalilauge getränkt sind, oder man führt feuchte an Platindraht befestigte Phosphorkugeln ein (d), ferner zur Absorption des Kohlenoxyds Kohks- oder Papiermachékugeln mit conc. salzsaurer Kupferchlorürlösung (e). Nach jeder Absorption müssen im Gase zurückgebliebene Säure- oder Wasserdämpfe mittelst Kali- und Chlorcalciumkugeln entfernt werden, ehe die Volumverminderung bestimmt und das Gasvolum auf das Normalmaass zurückgeführt wird. Jetzt ist noch Sumpfgas, Wasserstoff und Stickstoff zu bestimmen. Man leitet nun wiederholt kleine Mengen Sauerstoff**) in die

*) Enthält das Gas Cyan, Schwefligsäure oder Schwefelwasserstoff, so würden diese Gase ebenfalls durch Kalihydrat absorbirt werden. In einem solchen Falle müsste die Schwefligsäure zuvor durch eine mit syrupdicker Phosphorsäure getränkte Manganhyperoxydkugel (dargestellt durch Pressung aus feuchtem, höchst fein gepulvertem Manganhyperoxyd), und Schwefelwasserstoff durch eine aus Kupfervitriolpulver und Traganthschleim bestehenden Kugel aufgenommen und aus dem Volumverlust des Gases bestimmt werden.

**) Den Sauerstoff entwickelt man aus einer kleinen mit Chlorcalcium beschickten, mit sehr engem Gasleitungsrohr und Chlorcalciumrohr verbundenen Retortchen, aus welcher durch vorausgegangene Sauerstoffentwickelung alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist.

Eudiometerröhre, bestimmt jedesmal das Gasvolum, also auch das Volum des zugeführten Sauerstoffs und entzündet das Gasgemenge mittelst eines electrischen Funkens an den am äussersten geschlossenen Ende der Eudiometerröhre eingeschmolzenen Platindrähten, bis trotz einer kleinen Menge Sauerstoffüberschuss keine Detonation mehr erfolgt. In Folge dieser Operationen gebildetes Wasser wird nach dem Erkalten der Eudiometerröhre zunächst durch Chlorcalciumkugeln aufgenommen und das Gasvolum auf den Normalstand reducirt (f), dann die Kohlensäure (g) mittelst Kalikugeln, der Sauerstoffüberschuss mittelst Phosphorkugeln aufgenommen, und aus der Volumverminderung und dem Volum des zugesetzten Sauerstoffs das Volum des Wasserstoffs und Sumpfgases berechnet. 1 Vol. Sumpfgas verbraucht 2 Vol. Sauerstoff und bildet neben Wasser 1 Vol. Kohlensäure. 1 Vol. Wasserstoff verbraucht $^1/_2$ Vol. Sauerstoff. Als Rest des Gases bleibt Stickstoff (h). Ausführliches über gasometrische und eudiometrische Untersuchungen enthalten: Gasometrische Methoden von *Rob. Bunsen*, Braunschweig 1857; Anleitung zur org. Analyse und Gasanalyse von *J. Schiel*, Erlangen 1860. Eine Anweisung zur technischen Analyse und schnell auszuführenden Bestimmung der Leuchtgasbestandtheile von *Ad. Richter* findet man in *Dingler*'s polyt. Journal Bd. 186, S. 394 und auch in *Fresenius*' Zeitschrift f. anal. Chemie VII. (1868), S. 360.

B) Bestimmung des Werthes des Leuchtgases aus seinem specifischen Gewicht. Diese Methode bietet für die gewöhnliche Praxis ihrer Kürze halber viel Bequemlichkeit. Ihr liegt der Erfahrungssatz zum Grunde, dass von 2 oder mehreren Leuchtgasen das als das bessere anzunehmen ist, welches das grössere spec. Gewicht hat. Es folgt aus dieser Annahme jedoch noch nicht, dass das specifisch leichtere Gas auch das schlechtere sein müsse, denn die schweren Kohlenwasserstoffe sind nur dann bei der Verbrennung die leuchtenden Gasbestandtheile, wenn die verdünnenden und nicht leuchtenden Gase gleichzeitig eine hinreichend hohe Verbrennungstemperatur zu entwickeln vermögen. Es ist die Leuchtkraft zweier Gase nur dann eine gleiche, wenn das Product aus Dichtigkeit und Verbrennungswärme ein gleiches ist. Die Verbrennungswärme lässt sich nach der S. 19, Bd. II. calorimetrischen Methode oder aus dem Verdampfungsmaass des Wassers bestimmen.

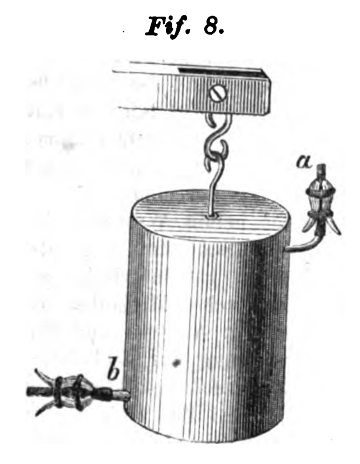
Ein zur Bestimmung des spec. Gew. des Leuchtgases nach *Bunsen*'s Angabe von *Schilling* construirter Apparat*) entlehnt seine Einrichtung dem physikalischen Gesetz, dass die spec. Gewichte zweier Gase, welche unter gleichem Drucke aus einer engen Oeffnung in einer dünnen Metallplatte ausströmen, sich wie die Quadrate ihrer Ausströmungszeiten verhalten. Der *Lipowitz*'sche Apparat zur Bestimmung des spec. Gew. des Leuchtgases genügt und ist weder theuer, noch complicirt und leicht her-

---

*) Käuflich bei *N. H. Schilling* in München; Preis 15—16 Thaler. Ueber ein Verfahren zur Bestimmung des spec. Gew. von Dämpfen und Gas, von *R. Bunsen* vergl. auch *Fresenius*' Zeitsshrift f. analyt. Chem. VI., 1. Ueber den Apparat von *Schilling* vergl. *Dingler*'s polyt. Journal 155, 194.

zustellen. Er ist ein dicht verlöthetes cylindrisches Hohlgefäss aus Weissblech von circa 10 Centim. Durchmesser und 12—15 Centim. Höhe, mit Haken und Oese zum Aufhängen an eine Waage versehen. Dem Gefäss ist seitlich am oberen Ende ein kurzes, 0,5 Centim. weites, offenes, gebogenes Röhrchen (a), am unteren Ende ein ähnliches aber gerades und 2 Centim. langes Röhrchen (b) eingelöthet. Jedes Röhrchen ist mit 2—3 Centim. langem durch *Lipowitz*'schen Quetschhahn geschlossenen Kautschukröhrchen armirt. Das Gewicht ausgetrockneter atmosphärischer Luft, welche der geschlossene, innen und aussen total trockne Cylinder bei verschiedenen Temperaturgraden zu fassen vermag, ist durch Versuch bestimmt und notirt. Die geeignetsten Temperaturgrade liegen zwischen 17,5—22,5° C. (*Lipowitz* schreibt 15° C. vor). Die Wägung der Luft wird durch Füllung des Cylinders mit Kohlensäure, welche durch conc. Schwefelsäure ausgetrocknet ist, sowie durch Wägung bei gleichen Temperaturen ausgeführt. Bei Füllung des Cylinders mit Leuchtgas beobachtet man die Vorschrift, das Gas, welches schwerer als die Luft ist, in das obere Röhrchen, das leichtere Gas in das untere Röhrchen eintreten zu lassen. Man lässt das Gas wiederholt durch den Cylinder streichen, bis sich nach öfterer wiederholter Wägung das Gewicht desselben constant erweist und damit die Sicherheit der Austreibung aller atmosphärischen Luft erlangt ist. Die Operation ist in einem Raume mit entsprechender Zeit hindurch constanter Temperatur vorzunehmen, das Anfassen des Cylinders mit nackten Händen ist zu vermeiden. Der Cylinder ist überhaupt sorgfältig vor Beschädigung, sowie gegen Schmutz und Staub zu bewahren. In Betreff der Adjustirung des Cylinders mögen folgende Angaben als Grundlage dienen. Die Differenz der spec. Gew. der Kohlensäure (1,520) und der Luft (1,000) ist = 0,520. Wiegt der mit trockner Kohlensäure gefüllte Cylinder z. B. 0,559 Grm. mehr als der mit Luft gefüllte, so verhält sich jene Differenz zum spec. Gew. der Kohlensäure, wie das Mehrgewicht des Cylinders zu dem Kohlensäurequantum, welches der Cylinder fassen kann. 0,520 : 1,520 = 0,559 : x (= 1,634). Zieht man von diesem Kohlensäurequantum, = 1,634 Grm., das Mehrgewicht des mit Kohlensäure gefüllten Cylinders ab, so erfährt man die Gewichtsmenge der atmosph. Luft, welche der Cylinder fasst. 1,634 — 0,559 = 1,075 Grm.

Fif. 8.



Lipowitz's Apparat zur Bestimmung des spec. Gew. des Leuchtgases.

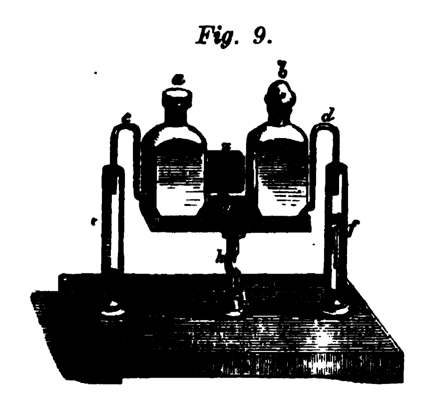
C) Die photometrischen Methoden zur Werthbestimmung des Leuchtgases sind in vieler Beziehung noch sehr unvollkommen, um einigermaassen zu sicheren Resultaten zu führen. Der *Rumfort*'sche Photometer ist leicht herzustellen und bei einiger Uebung auch mit Sicherheit zu be-

nutzen. Er gründet sich auf das physikalische Axiom, dass die Intensität eines Lichtes in dem Verhältnisse abnimmt, in welchem das Quadrat seiner Entfernung zunimmt. Wenn also von zwei Lichtern, das eine (die Flamme einer Stearinkerze von bestimmtem Gewicht) 25, das andere 50 Centim. von einer Wand absteht, um diese Wand gleich stark zu beleuchten, so ist die Intensität des zweiten Lichtes $= \frac{50^2}{25^2} = \frac{2500}{625} =$ 4mal der Intensität des ersten Lichtes oder 4mal so gross als die des ersten Lichtes. Würde eine Gasflamme denselben Beleuchtungseffect bei einer Entfernung von 75 Centim. erzeugen, so wäre die Intensität ihres Lichtes auch $\left(\frac{75^2}{25^2} = \frac{5625}{625} =\right)$ 9mal grösser als diejenige des ersteren Lichtes. — Ungefähr 6—8 Centim. entfernt von einer weissen Wand oder einem mit weissem Papier überzogenen Brette wird ein mattfarbiger Holzstab von 1,5 Centim. Durchmesser aufgestellt und dann die beiden Lichtflammen, deren Leuchtintensität man messen oder vielmehr vergleichen will, in gewisser Entfernung von dem Holzstabe, jedoch in seitlicher Richtung von diesem aufgestellt, so dass die Lichtstrahlen unter gleichem Winkel sowohl auf die weisse Wand als auf den Stab fallen und jedes Licht einem gesonderten Schatten des Stabes auf die Wand wirft. Man entfernt und nährt die Flammen, bis jene beiden Schatten eine gleiche Dichtigkeit zeigen, gleich tief erscheinen, und misst dann die Entfernungen. — Häufig findet man den *Bunsen*'schen Photometer der neusten Construction im Gebrauch, welchen der Universitäts-Mechaniker *Desaga* in Heidelberg und die Firma *Warmbrunn*, *Quilitz* u. *Cp.* in Berlin für 20 Thaler liefern. Vergl. *Bohn* über *Bunsens* Photometer, Annal. d. Chem. u. Pharm. 151, 335. Es ist dieses Instrument eine Schiene mit Maasstheilung. An dem einen Ende derselben brennt die Normalkerze, an dem anderen Ende das Gaslicht, deren Brenner das Leuchtgas durch einen Kautschukschlauch mit Gasmesser zugeführt wird. Auf der Schiene, zwischen beiden zu vergleichenden Flammen, befindet sich ein Schlitten mit einem Schirm, welcher letztere ein Papier umfasst, das in der Mitte einen runden, durch eine Lösung von Wallrath oder Stearin in Steinöl hervorgebrachten transparenten Fleck hat. Würden beide Flammen eine gleiche Lichtstärke haben, so wäre jener Fleck, gerade in der Mitte der Schiene stehend, weder auf der einen noch auf der anderen Seite verschieden beleuchtet und auf jeder Seite gleich hell wie das übrige Papier, schiebt man aber den Papierschirm dem Gaslicht z. B. näher, so wird er auf dieser Seite dunkler, auf der anderen Seite heller erscheinen. Der Schirm mit dem Fleck erhält also die Stellung, wo er von beiden Seiten betrachtet gleich hell erscheint. Die Maasstheilung an der Schiene giebt nun direct die Lichtstärke an, welche man am Stande des Schirmes abliest.

Wood's Aktinomer (Lichtstrahlenmesser), modificirt von *Lipowitz*, ist ein sehr einfacher Apparat, welcher ebenso gute Resultate giebt wie andere photometrische Vorrichtungen. Er besteht aus zwei gleich grossen viereckigen Flaschen *a* und *b* von circa 100 CC. Rauminhalt mit gut

schliessenden Gummistopfen. Jede der Flaschen hat dicht über dem Boden eine Durchbohrung oder einen Tubulus, in welchen mittelst eines Korkes oder eines durchbohrten Gummistopfens offne S-förmige Glasrohre (*c* und *d*) eingesetzt sind. Die Flasche *b* wird mit einer Lösung von Eisenoxydoxalat in wässriger Oxalsäurelösung*) total gefüllt, ebenso die Flasche *a* mit einer Eisenoxydsulfatlösung von derselben Farbenintensität wie die Flüssigkeit in der Flasche *a*. Die mit dem Pfropfen dicht geschlossenen, aus Vorsicht noch mit einer Gummikappe versehenen Flaschen stellt man auf die Bank *g*, auf welcher Behufs des sicheren Standes der Flaschen sich blecherne Einfassungen befinden. Unter die Röhren *c* und *d* stellt man gleichgrosse gläserne graduirte Cylinder und über den ganzen Apparat ein derartiges, innen mattschwarzes Pappgehäuse, dass nur der dem Lichte zugekehrte Theil des Apparats der Beobachtung geöffnet bleibt. Dem Apparat oder der Lichtflamme giebt man eine solche Stellung, dass die Lichtstrahlen auf die geraden Flächen der Flaschen unter dem Winkel auffallen, welchen für jeden Ort die Strahlen beim niedrigsten Stande der Sonne haben. Um die richtige Lage der Flaschen leicht zu finden, ist zwischen zwei Stäben, welche den Flaschen zugleich als Halter dienen, ein Faden gespannt, welcher seinen Schatten auf den markirten Strich an einer dahinter befindlichen Scheibe *s* werfen muss. Bei Lichteinwirkung entwickelt die Eisenoxydoxalatlösung Kohlensäuregas und geht in Oxydulsalz über. Die Kohlensäure wird also einen Theil der Flüssigkeit verdrängen, welcher aus *d* abfliesst und das Volum desselben den Effect des Lichtes repräsentiren. Da auch zugleich die Wärme auf das Volum der Flüssigkeiten in den Flaschen von Einfluss ist, so wird aus der Flasche *a* soviel Flüssigkeit in den Cylinder *e* abfliessen, als die durch die Einwirkung der Wärme erfolgte Volumvermehrung beträgt, welches Maass auch für die Volumvermehrung der Flüssigkeit in der Flasche *b* angenommen werden kann. Das Volum der Flüssigkeit im Cylinder *e* ist also auch stets demjenigen in *f* abzuziehen. Als Maassstab (Aktine) einer Lichteinwirkung dient die Flüssigkeitsmenge, welche durch den Lichteinfluss einer brennenden Stearinkerze (deren 6 aufs Pfund gehen und circa eine Länge von 23 Centim. haben) während einer Stunde abfliesst. Der Apparat erfordert für jede Beobachtung eine Reinigung und frische Füllung. Die Bestimmung des

Fig. 9.



Aktinometer.

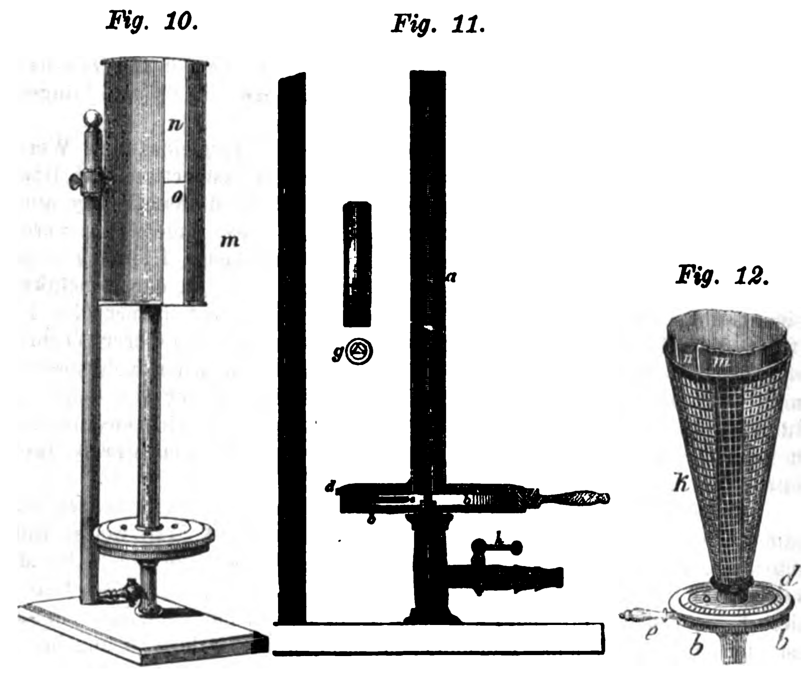
*) Die Eisenoxydoxalatlösung stellt man durch Auflösen von frisch und kalt gefälltem Eisenoxydhydrat in einer kalten, gesättigten, wässrigen Oxalsäurelösung dar.

Leuchtwerthes richtet sich nach der Zahl der Aktinen und dem Werth des Leuchtmaterials. Hätte als Normalkerze eine Stearinkerze von 80 Grm. Gewicht und 2 Groschen Werth zum vollständigen Verbrennen 4 Stunden verbraucht und also 4 Aktinen geliefert, ein Petroleumlampenlicht in derselben Zeit 6 Aktinen, unter Verzehrung von 60 Grm. Petroleum und 0,3 Groschen Werth, so kostet eine Aktine des Stearinlichtes also 0,5 Groschen, 1 Aktine des Petroleumlichtes 0,005 Groschen. Bei halbmal stärkerer Leuchtkraft wäre dieses Petroleum also ein $6^2/_3$mal billigeres Leuchtmaterial als Stearin.

D) *Erdmann*'s Gasprüfer eignet sich zur vergleichenden Werthbestimmung zweier oder mehrerer Leuchtgase. Construction und Handhabung entsprechen der Annahme, dass die Leuchtkraft dem Volum atmosphärischer Luft proportional ist, welche dem Gase zugemischt werden muss, um seiner Flamme alle Leuchtkraft zu benehmen. Hiernach stehen die Mengen schwerer Kohlenwasserstoffe in dem Gase zu der Leuchtkraft seiner Flamme in einem geraden Verhältniss, was nicht immer der Fall ist, da die Hitzeentwickelung der verdünnenden Gase bei ihrer Verbrennung von wesentlichsten Einflusse auf die Leuchtkraft jener Kohlenwasserstoffe ist. Die photometrischen Prüfungen differiren daher von denjenigen mit Hilfe des Gasprüfers *Erdmann*'s oft sehr bedeutend, nichtsdestoweniger ist letzterer ein sehr bequemes Instrument, um die Leuchtkraft zweier Gase leicht und schnell zu bestimmen.

Erdmann's Gasprüfer hat im Ganzen die Einrichtung der *Bunsen*'schen Lampe. *a*, Fig. 11, ist ein 195 Millim. langes und 18 Mm. weites Rohr, unterhalb, wo sich die Luft mit dem Gase mischen soll, zu einem 96 Mm. weiten und 11 Mm. hohen Hohlcylinder *bb* erweitert. Um die Luft in diese Erweiterung eintreten zu lassen, ist in der Wand derselben ein nahe um den halben Umfang laufender, 1 Mm. weiter Schlitz *c* angebracht. Die cylindrische Erweiterung ist oberhalb mit einem Ringe *d* versehen, welcher, wie der Cylinder, von einem nahe 0,75 Mm. weiten, ebenfalls um den halben Kreisumfang laufenden, überall gleich weiten Spalt durchbrochen ist. In Folge dieser Einrichtung kann mittelst des durch einen Handgriff *e* beweglichen Ringes der Schlitz *c* im Cylinder geschlossen oder beliebig geöffnet und der Luftzutritt regulirt werden. Auf der oberen Fläche des Cylinders ist eine um den halben Umfang laufende Kreistheilung oder Skala angebracht. Der bewegliche Ring *d* hat eine Marke, welche auf 0° jener Skala eingestellt wird. Dreht man nun den Ring, wobei sich die Marke an der Theilung hinbewegt, so öffnet sich der Schlitz *c* und man kann an der Skala das Maass ablesen, um welches die Oeffnung erfolgte. Der Grösse dieser Oeffnung entspricht die Menge der zur Flamme gelangenden Luft. Ueber dem Brennrohr befindet sich ein Cylinder von gegeschwärztem Messingblech, 8 Centim. weit und 20 Centim. hoch, mittelst einer Stellschraube befestigt. In der vorderen Seite dieses Cylinders ist eine 3 Centim. breite Glasplatte *n* zur Beobachtung der Flamme eingesetzt. In einer Höhe von 10 Centim. ist in der Glasplatte eine Linie (*o*) und derselben gegenüber in der inneren Wand des Cylinders eine zweite Linie eingerissen, um die Höhe der Flamme genau reguliren zu können. *f* ist

das Gasausströmungsrohr von der Seite, *g* von oben gesehen, in natürlicher Grösse. Der Cylinder *m* bezweckt ein ruhiges Brennen der Flamme und um dies beim Einstellen zu erhalten und die Einstellung der Flamme zu



Erdmann's Gasprüfer.

sichern, ist unterhalb des Cylinders *m* ein Kegel (*k*) von Drahtgewebe mit nicht zu engen Maschen angesetzt, so dass die Luft nur durch die Maschen zur Flamme treten kann. Zu enge Maschen des Drahtgewebes würden eine zitternde Bewegung der Flamme verursachen. Der Gebrauch des Apparats ist folgender: Zuerst stellt man die Marke des Ringes *d* auf 0^0 der Skala ein, verbindet bei *i* den Apparat mittelst eines Gummischlauches mit der Gasröhre, lässt dann das Gas einströmen, zündet es an und regulirt mittelst des Hahnes *h* die Gaszufuhr in der Weise, dass die Spitze der Flamme genau in der Ebene, in welcher die Linie *o* liegt, endet. Hierbei stellt man, um den Fehler der Paralaxe zu vermeiden, das Auge so, dass die Linie *o* die derselben gegenüber im Cylinder eingerissene liegende deckt. Bei ruhiger Luft und Abhalten des Athems von der Flamme ist das Einstellen der Flamme nicht schwierig. Hierauf dreht man durch den Handgriff *e* den Ring *d* sehr allmählig von rechts nach links, wobei anfangs die Flamme hoch aufflackert. Da dieses Aufflackern das Auge blendet und für spätere Beobachtungen unempfindlich macht, so

wendet man das Auge für diesen Moment seitwärts. Bei fortgesetztem langsamem Drehen des Ringes verliert die Flamme mehr und mehr an Leuchtkraft. Ist die leuchtende Spitze der Flamme vollständig verschwunden, hat sich der helle Contour des inneren Flammenkegels, welcher nach oben in die leuchtende Spitze überging, abgerundet und erscheint die Flamme scharf begrenzt, so zündet man ein Licht an, um die Gradzahl an der Skala abzulesen. Zur Controle dreht man den Ring behutsam um ein Geringes zurück, wo dann die erste Spur eines leuchtenden Scheines über dem nicht leuchtenden Flammenkegel wiederum zum Vorschein kommen muss. Je weiter die Oeffnung vorschreiten musste, um die Leuchtkraft der Flamme zu zerstören, um so mehr Licht wird das Glas entwickeln. Man wiederholt das Experiment noch ein- oder zweimal, um sich zu sichern, den richtigen Punkt der Schlitzöffnung gefunden zu haben. Nach diesem Punkte bezeichnet man das Leuchtgas, und man nennt es daher 30- oder 35- oder 40-grädig. Je 1 Proc. Aethylengas oder schwerer Kohlenwasserstoff erhöht die Grädigkeit um 1,1°.

Berechnung des Leuchtwerthes verschiedener Leuchtmaterialien. Unter Leuchtkraft (L) versteht man das Product aus Lichtstärke oder Lichtintensität (J) und dazu verbrauchter Quantität des Leuchtmaterials (M). Die Leuchtkraft (L) steht somit in einem geraden Verhältniss zur Lichtintensität (J), und in einem umgekehrten zur verbrauchten Leuchtmaterialquantität (M), demnach ist $L = \frac{J}{M}$. Der Leuchtwerth drückt die Lichtintensität aus, welche bei gleichen Kosten erzeugt wird.

Verhält sich die Lichtintensität (J) zweier Leuchtmateriale (A und Z) wie 1 : 4, und die verbrauchte Quantität beider Leuchtmateriale wie 16 : 30 Grm., so verhält sich die Leuchtkraft von A und Z wie $^1/_{16}$: $^4/_{30}$ oder wie 1 : 2,1333. Wenn von A 1000 Grm. 180 Pfennige kosten, von Z aber 60 Pfennige, so werden die Beleuchtungsunkosten einer Stunde, abgesehen von der Lichtintensität, für A $\frac{180 \times 16}{1000} =$ 2,88 Pfennige, für Z $\frac{60 \times 30}{1000} =$ 1,8 Pfennige betragen.

Dividirt man diese Zahlen, welche die Beleuchtungsunkosten in einer Stunde repräsentiren, durch die Lichtintensisät, so erhält man die Beleuchtungsunkosten bei gleichem Lichteffecte, für A $\frac{2,88}{1} =$ 2,88 Pfg., für Z $\frac{1,8}{2,133} =$ 0,844 Pfg. Kostet eine gewisse Lichtmenge von A 2,88 Pfg., so kostet dieselbe Lichtmenge von Z 0,844 Pfg.

Der Leuchtwerth, d. h. die bei gleichen Kosten erzeugte Lichtmenge, ist für Leuchtmaterial Z, der Leuchtwerth für $A = 1$ angenommen, $\frac{2,88}{0,844} =$ 3,412 Pfennnige.

Von *Bolley* haben wir folgende Angaben:

	Leuchtmaterial-consum in 1 Std.	Lichtintensität.	Leuchtkraft.
Wachs	9,03 Grm.	100,0	100,0
Stearin	9,94 „	95,5	84,1
Wallrath	8,87 „	108,3	108,2
Talg	8,87 „	90,2	90,0
Paraffin, geringes	8,50 „	80,5	83,5
„ gereinigt.	5,84 „	81,7	123,8

In Betreff des Leuchtgases ist die Leuchtkraft wesentlich durch die Art des Brenners bedingt. Nach *Bolley* giebt 1 Cubikfuss Leuchtgas folgende Helligkeit oder Leuchtkraft, die einer Wachskerze = 100 angenommen.

	Zweilochbrenner.	Kleiner Schnittbr.	Grosser Schnittbr.	Argand-Brenner.
Newcastel Peltonkohle	197,0	131,0	243,0	281,0
Zwickau	216,7	144,0	267,3	309,0
Bogheadgas	590,2	396,5	735,5	850,5
Holzgas	253,3	160,0	315,6	374,1
Oelgas	535,8	356,3	660,9	764,3

Zängerle giebt folgende Uebersicht:

	Lichtstärke einer Stearinkerze zu 96,5 Grm. = 1.	Consum pro Stunde.	Kosten pro Stunde. Kreuzer.	Consum für die Helligkeit der Normal-stearinkerze für 10 Stund.	Kosten für vorhergehende 10 Stund.	Kostenverhältnisse bei gleichen Lichtstärken.
Amer. Petroleum (0,81 spec. Gw.)	3,8	15,6 Grm.	0,61	40 Grm.	1,6	8
Leuchtgas	7,5	4,5 Cb.-Fss.	1,35	6 Cb.-F.	1,8	9
Rüböl	6,2	47,1 Grm.	1,88	76 Grm.	3,0	15
Talg	0,9	9,7 „	0,46	108 „	5,1	25
Stearin	1,0	10,0 „	0,88	108 „	8,8	44
Paraffin	1,0	7,6 „	1,30	76 „	13,0	65

Sauerstoff, O=8, ist selten Gegenstand der analytischen Untersuchung. Die mit Ozon bezeichnete angebliche Modification des Sauerstoffs ist Wasserstoffhyperoxyd (vergl. d.). Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses, permanentes, die Verbrennung lebhaft unterhaltendes Gas von 1,10563 spec. Gew. (Luft = 1). 1 Liter Sauerstoff wiegt bei normalem Luftdruck 1,4298 Grm. 1 Liter Wasser absorbirt bei mittlerer Temperatur 0,0646 Grm. oder 46 CC. Sauerstoffgas. Dieses Gas lässt sich dadurch erkennen, dass ein glimmender Holzspan darin sofort mit Flamme brennt, und es Stickoxydgas in gelbrothe Dämpfe verwandelt (vergl. Bd. I., S. 528). Absorbirt wird es leicht durch Kupfer, welches mit verd. Schwefelsäure befeuchtet ist, durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, durch in alkalischer Flüssigkeit suspendirtes Eisenoxydulhydrat, durch alkalische Schwefelmetalle, besonders leicht durch eine Lösung von Pyrogallussäure in Aetzkalilösung. — Mit einem doppelten Vol. Wasserstoffgas bildet es Knallgas, auch mit Leuchtgas, Kohlenwasserstoffgas gemischt bildet es detonirende Gasmenge.

Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen. Man bringt in das Gasgemenge mittelst eines Platindrahtes eine Kugel von Papiermaché,

welche mit pyrogallussaurer Kalilösung getränkt ist. Der Volumverlust ist gleich der Menge Sauerstoffgas. Gegenwärtiges Kohlensäuregas muss vorher durch Kalihydratlösung beseitigt sein. Die Bestimmung des Sauerstoffs in Metalloxyden, welche durch Wasserstoff reducirbar sind, geschieht in der Weise, dass man über das glühende Metalloxyd trocknes Wasserstoffgas leitet und dass entstehende Wasser in einem Chlorcalciumrohr auffängt. Die Sauerstoffmenge ergiebt sich entweder aus dem Gewichtsverlust des Metalloxydes oder aus dem Mehrgewicht des Chlorcalciumrohres. Bei Oxyden der edlen Metalle lässt sich der Sauerstoff einfach durch Glühen der Oxyde und aus dem Glühverluste bestimmen. In vielen Superoxyden bestimmt man die Sauerstoffmenge aus der Chlormenge, welche sie aus Salzsäure zu entwickeln vermögen (vergl. B. I., S. 539 u. 540).

Wasser (*Aqua*), HO, ist rein farb-, geruch- und geschmacklos. Das in der Natur vorkommende ist nie ganz rein und enthält mehr oder weniger von den Substanzen gelöst oder suspendirt, mit welchen es in Berührung kam. Von gasförmigen Körpern enthält es in erster Linie Luft, von welcher es sein 0,025faches Volum aufzunehmen vermag. Es löst 1 Vol. Wasser von 0°

	Vol.		Vol.
atmosph. Luft	0,025	Schwefelwasserstoff .	4,370
Stickstoff	0,020	Schwefligsäuregas .	79,790
Sauerstoff	0,041	Ammongas	1049,630
Kohlensäure	1,796	Salzsäuregas . . .	525,202
Kohlenoxydgas . . .	0,033	Phosphorwasserstoff .	0,120
Sumpfgas	0,054	Chlor (bei 10°) . .	2,585
Aethylengas	0,256	Wasserstoff . . .	0,019

Die Verbindung des Wassers mit Gasen hat meist ein grösseres spec. Gew. als reines Wasser (beim Ammongase ausgenommen).

Die meisten mineralischen Verbindungen werden mehr oder weniger vom Wasser gelöst. Diese Lösungen haben ein höheres spec. Gewicht als reines Wasser und auch eine grössere Dichtigkeit, als sich als Mittel aus der Rechnung ergiebt. Viele Mineralstoffe sind um so mehr in Wasser löslich, je mehr dieses bereits Salze gelöst hat oder Kohlensäure enthält.

Die meisten organischen Substanzen sind entweder löslich in Wasser oder enthalten Stoffe, welche das Wasser löst; wenige sind völlig unlöslich darin. Wasser, welches in der Natur organische Stoffe gelöst enthält, ist auch meist etwas gefärbt, was sich in farblosen Glasflaschen erkennen lässt.

Man unterscheidet in ökonomischer und technischer Beziehung hartes und weiches Wasser. Ersteres enthält Kalksalze, besonders Kalkcarbonat und freie Kohlensäure, letzteres nicht oder nur in sehr unwesentlichen Mengen. Hartes Wasser kann nicht zum Weichkochen von Hülsenfrüchten benutzt werden und zersetzt die Alkaliseifen, indem sich damit die in Wasser unlöslichen Seifen der Erden bilden. Hartes Wasser setzt in den Dampfkesseln seinen Gehalt an Mineralbestandtheilen ab, welche den lästigen Kesselstein bilden. Die Mineralwässer sind sämmtlich hartes Wasser, auch Trinkwasser ist meist hartes Wasser.

Die hauptsächlichsten Punkte, auf welche bei Untersuchung der Wässer die Aufmerksamkeit zu richten ist, sind:

I) Temperatur, Klarheit, Verhalten beim Stehen an der Luft, Geruch, Geschmack, Reaction, spec. Gewicht;

II) Gasige Bestandtheile, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas, Luft. Wasser aus der Nähe von Leuchtgasleitungen kann auch Bestandtheile des Leuchtgases enthalten, z. B. Aethylengas, Kohlenoxydgas.

III) Der Verdampfungsrückstand als Gesammtmenge der gelöst gewesenen mineralischen und organischen Bestandtheile.

IV) Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile, wie der Basen, Säuren und Haloide.

V) Bestimmung gelöster organischer Substanzen.

VI) Suspendirte Stoffe wie Sand, Thon, Schlamm, Eisenoxyd, Carbonate der Erden, Arsenoxyde, sogenannte Infusorien oder Algen, Schwefel, bituminöse Substanzen, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe.

Je nach der Verwendung des Wassers oder dem Zweck der Untersuchung kommen alle oder nur dieser oder jener der vorstehenden Punkte in Betracht. Bei der Analyse eines Mineralwassers für hygienische Zwecke sind alle Punkte zu erledigen, qualitativ und quantitativ. Die Bestimmung der Güte eines Trinkwassers nimmt nur auf einige Punkte Rücksicht, wie auf die unter I angegebenen, einen Kohlensäuregehalt, den Verdampfungsrückstand, die Abwesenheit schädlicher Gase, solcher festen Stoffe, und auf die organischen Bestandtheile. Wasser für technische Zwecke, z. B. zum Wäschewaschen, muss sich als weiches und von Eisen freies Wasser erweisen. Bei Wasser für Dampfmaschinen ist Rücksicht auf die Abscheidungen zu nehmen, welche sowohl beim Kochen als beim Abdampfen des Wassers entstehen, auf das Maass des Verdampfungsrückstandes, auf dessen in Wasser lösliche und unlösliche Theile, auf die An- und Abwesenheit von Chloriden und Jodiden.

Mineralwässer. Damit bezeichnet man natürliche Wässer, welche im Allgemeinen eine grössere Menge fester und gasiger Stoffe aufgelöst enthalten als gewöhnliches Trinkwasser, oder welche an dem Orte, wo sie zu Tage treten, eine höhere Temperatur haben, oder welche im Geschmack, Geruch und in Farbe von dem gewöhnlichen Wasser abweichen und sich durch eine heilsame Wirkung auf den menschlichen Organismus auszeichnen.

Die Bestandtheile der Mineralwässer umfassen:

1) gasige Substanzen wie Stickstoff, Sauerstoff, atmosphärische Luft, Sumpfgas Ammongas), Kohlensäuregas, Schwefelwasserstoff;

2) basische Oxyde oder Salzbasen wie Rubidion, Caesion, Kali, Natron, Ammon, Lithon, Kalkerde (Baryt, Strontian), Magnesia, Thonerde, Eisenoxyde, Manganoxydul (vielleicht auch Kupferoxyd und Oxyde des Cobalts und Nickels). Von diesen kommen die eingeklammerten nur selten vor, dagegen sind Rubidion, Caesion und Lithon sehr häufig, jedoch gewöhnlich in solchen minimalen Mengen vorhanden, dass ihre Anwesenheit nur auf spectroskopischem Wege erforscht werden kann.

3) Säuren und säurestellvertretende Substanzen: Schwefelwasserstoff,

Jodwasserstoff, Bromwasserstoff (Fluorwasserstoff), Schwefelsäure (Schwefligsäure, Unterschwefligsäure), (Phosphorsäure), (Borsäure), (Arsen- und Arsenigsäure), Kieselsäure, Salpetersäure, (Ameisensäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure), Säuren des Humus oder sogenannte organische Substanz, wie Quellsäure, Quellsatzsäure, Geïnsäure. Die eingeklammerten kommen in Mineralwässern selten und dann meist auch nur in minimalen, oft nicht bestimmbaren Mengen vor.

4) Organische, chemisch indifferente Stoffe sind Bitumen, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, Humussubstanz, Conferven, sogenannte Infusorien.

Diese Bestandtheile sind nach ihrer Menge für ein Mineralwasser keine beständigen, und die analytischen Resultate einer Analyse werden mit denen einer späteren Analyse der Uebereinstimmung ermangeln. Schwankungen in der quantitativen Zusammensetzung können im Laufe von wenigen Tagen, besonders nach Ueberschwemmungen, grossen Regengüssen, starker Sommerhitze etc. sicher angenommen werden.

Je nachdem in einem Mineralwasser der eine oder der andere Bestandtheil vorwaltet, classificirt man die Wässer:

a) Salinische Mineralwässer, welche reich sind an Sulfaten, Chlorüren, Jodüren, Bromüren. Die an Chlorüren, besonders Chlornatrium reichsten nennt man Salzsoolen, die viel Magnesiasulfat enthaltenden Bitterwässer, die mit Eisenoxydul salinische Eisenwässer etc.

b) Säuerlinge enthalten viel freie Kohlensäure und je nach Art der anderen Bestandtheile unterscheidet man salinische, alkalinische, eisen-, jodhaltige etc. Säuerlinge.

c) Alkalinische Wässer enthalten überwiegend Natroncarbonat oder Silicate oder Borate der Alkalien gelöst.

d) Schwefelwässer enthalten vorwiegend Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien, Schwefelcalcium.

e) Eisenwässer enthalten Eisenoxydulcarbonat (Eisenoxydul in Verbindung mit organischer Substanz), gewöhnlich begleitet von Manganoxydul.

Die Untersuchung der Mineralwässer geschieht in der Reihenfolge der oben S. 50 aufgestellten Punkte.

I) Die Temperatur eines Mineralwassers kann nur an der Stelle, wo es zu Tage tritt oder geschöpft wird, gemessen werden. Dies geschieht zu drei verschiedenen Tageszeiten, am Morgen, Mittag und Abend, unter gleichzeitiger Bestimmung der Temperatur in der Umgebung der Quelle mit Rücksicht auf die Jahreszeit. Bei der Messung der Temperatur tief oder versteckt liegender Quellen, zu welchen das beobachtende Auge nicht gelangen kann, bedient man sich eines Thermometrographen, z. B. des *Rutherford*'schen Maximum- und Minimumthermometers.

Das Schöpfen des Mineralwassers zum Zweck der Untersuchung geschieht unter verschiedenen Modalitäten und Rücksichtsnahmen. Zu notiren sind Jahr, Jahreszeit, Monat, Tag, Tagesstunde, Witterung der Jahreszeit und des Tages und der vorhergehenden acht Tage. Die passendste Zeit des Schöpfens ist während der Sommer- und Herbstmonate. Gashaltige Wässer schöpft man am Morgen. Gleichzeitig beobachtet man das Wasser bei

dem Schöpfen, die Umgebung der Quelle und das Wasser des Bassins, in welches das Wasser einströmt oder sich sammelt, ob letzteres von Conferven bedeckt ist, trübe oder schlammig erscheint, gefärbten oder nicht gefärbten Schlamm absetzt etc. Zu einer sehr genauen Untersuchung sind mindestens 30 Liter des Wassers nöthig. Die Füllung des Wassers in Glasflaschen ist die gewöhnliche, jedoch ist hierbei zu beachten, dass das Wasser (Schwefel- und Eisenwasser) während der Füllung mit Luft in Berührung kommt und dadurch Veränderungen erleidet, dass auch das Licht auf das in den Flaschen befindliche Wasser nicht ohne verändernden Einfluss bleibt, selbst der Kork, womit der Verschluss geschieht, Eisenwässern Eisen entzieht. Man hat bei der Untersuchung auf solche Umstände seine Aufmerksamkeit zu richten und denselben Rechnung zu tragen. Wird die genaue Bestimmung der Gase im Wasser gefordert*), so kann dieselbe nur an der Quelle selbst geschehen, indem man das Wasser mittelst Pipetten der Quelle entnimmt oder mittelst Füllflaschen, welche mit einem Kork verschlossen sind, dem einerseits ein offnes Glasrohr eingesetzt ist, welches bis auf den Flaschenboden reicht, und der andererseits ein Luftrohr hat, welches lang genug ist, dass sein äusseres Ende bei untergetauchter Flasche aus dem Wasser hervorsieht. Durch das erstere Rohr fliesst das Wasser in die Flasche und aus dem Luftrohr strömt die atmosphärische Luft aus.

Physikalische Eigenschaften. Die Untersuchung beginnt mit Hilfe des Auges, ob das Mineralwasser klar oder trübe, farblos oder gefärbt ist, ob es beim Stehen perlend ist (Gasbläschen entwickelt), ob dieses schnell oder während längerer Zeit geschieht. Man giesst das Wasser in einen circa 30 Centim. hohen Glascylinder von weissem Glase, auf dessen Boden eine weisse Porcellanscheibe gelegt ist, oder welcher bei dünnem Boden auf einer weissen Papierfläche steht. Zur Vergleichung stellt man einen ähnlichen Cylinder mit reinem destill. Wasser daneben. Auf den Geruch prüft man das kalte und das bis auf circa 40° erwärmte Wasser. Dieses kann geruchlos sein, oder einen fleischbrüheartigen, oder bituminösen, oder erdölartigen, oder schwefligen Geruch haben, oder nach faulen Eiern (Schwefelwasserstoff), selbst safranartig (bromartig) riechen. Der specifische Geruch tritt häufig nur in nächster Nähe der Quelle auf und ist am Wasser, welches auf Flaschen gefüllt und transportirt wurde, gar nicht bemerkbar. Der Schwefelwasserstoffgeruch verdeckt nicht selten einen fauligen oder irgend einen anderen Geruch. Um letzteren zu erkennen, schüttelt man das Wasser mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung, welche den Schwefelwasserstoffgeruch sofort absorbirt.

Der Geschmack des Mineralwassers kann sein: salzig, alkalisch, bitter, gewürzhaft, styptisch, tintenhaft, erfrischend, säuerlich, schwefelig etc.

Im Gefühl, zwischen den Handflächen gerieben, ergiebt sich bei einigen Mineralwässern Seifwasserähnliches, Schmieriges, Salbenartiges, Hartes oder Strenges.

Die Reaction wird mit Hilfe von Lackmuspapier, Lackmustinktur,

*) In Betreff des Stickstoffs, Sauerstoffs, Sumpfgases häufig werth- und zwecklos.

Curcumapapier, Haematoxylinpapier sowohl an dem unveränderten, wie auch an dem auf die Hälfte eingekochten Wasser versucht.

Das specifische Gewicht bestimmt man einfach mit der Flasche. Da die Differenz zwischen der Eigenschwere des reinen destillirten und des Mineralwassers oft sehr unbedeutend ist, so muss man Flaschen wählen, welche 150—200 Grm. zu fassen vermögen. *Fresenius* benutzt dazu Flaschen von der in beistehender Fig. 13 vergegenwärtigten Form zu 200—400 CC. Der zu einer cylindrischen, circa 5 Centim. langen Röhre ausgezogene Hals hat ein Lumen von 5—6 Millim. und trägt eine Millimeterskala. Mit einem tarirten Kautschukstopfen ist die ebenfalls tarirte Flasche dicht zu verschliessen. Beim Gebrauch taucht man die Flasche unter den Wasserspiegel und sowie sie sich bis zur Mitte des cylindrischen Halses gefüllt hat, verschliesst man sie mit dem Daumen, nimmt sie heraus und setzt schnell den Kautschukstopfen auf. Die Flasche stellt man nun auf waagerechter Unterfläche neben eine andere, welche mit gewöhnlichem Wasser gefüllt und mit einem Kork geschlossen ist, durch dessen Bohrloch ein Thermometer eingesetzt wurde. Nach Verlauf von 12 Stunden wird die Temperatur beider Flascheninhalte eine gleiche sein. Man notirt die Temperatur, beobachtet den Stand des Mineralwassers in dem graduirten Flaschenhals (am besten mit Hilfe eines 2—3 Meter abstehenden Fernrohres) und wägt auf einer genügend empfindlichen Waage. Dann leert man die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destill. Wasser bis um ein Weniges über den Stand, den das Mineralwasser hatte, lässt wieder 12 Stunden neben jener Flasche mit Thermometer stehen, bringt jetzt den Stand des Wassers im Halse durch Aufnahme des Wassers mittelst Fliesspapiers genau auf den Stand, welchen das Mineralwasser hatte, setzt den Kautschukstopfen auf und wägt. Das spec. Gew. bestimmt man bis zu 4 oder 5 Bruchstellen.

Fig. 13.



Das Verhalten beim Kochen lässt sich schon bei dem Versuch auf die Reaction beobachten. Das Wasser bleibt entweder klar (es fehlen die Bicarbonate der Erden und des Eisens), oder es trübt sich weiss (unter Abscheidung von Carbonaten der Kalkerde und Magnesia), oder es scheiden bräunliche Flocken aus (Eisenoxyduloxyd), oder es färbt sich gelb oder smaragdgrün, wie dies bei einigen Schwefelwässern vorkommt.

Die Destillation des Wassers ist nur in einigen Fällen angezeigt, wo man sich über die Natur flüchtiger oder riechender Bestandtheile unterrichten will. Sie geschieht aus einer Retorte mit schräg aufgerichtetem Halse und einem entsprechend im Winkel gebogenen Glasrohr, welches mit einem *Liebig*'schen Kühler und einer Vorlage dicht verbunden ist. Die tubulirte Vorlage trägt das Sicherheitsrohr, welches in einem mit Eis kühlgehaltenen offenen Kölbchen ausmündet.

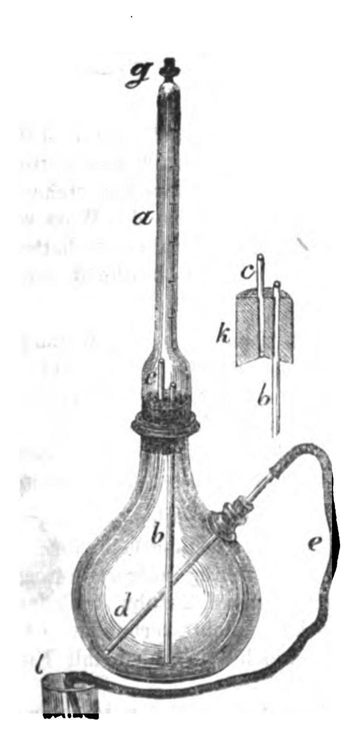
Einen Tropfen des Wassers lässt man auf einem Objectglase unter einer

Glasglocke freiwillig verdunsten, um ihn dann mittelst des **Mikroskops** zu prüfen.

II) **Gasige Bestandtheile der Mineralwässer.** Die Gase, welche man bisher in den Mineralwässern angetroffen hat, sind die Bestandtheile der atmosphärischen Luft, Kohlensäuregas, Schwefelwasserstoffgas, zuweilen Sumpfgas, höchst selten Aethylengas, Schwefligsäuregas und noch seltener Ammongas. Von diesen werden Kohlensäuregas, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäuregas und Ammongas auf bekannten gewichts- oder maassanalytischen Wegen bestimmt und auf das Volum berechnet, Stickstoff, Sauerstoff, Sumpfgas und Aethylengas gasometrisch bestimmt.

Das Gas, welches das Mineralwasser an seiner Quelle frei lässt, fängt man mit einem Kautschukballon auf, den man auf das Rohr eines weiten Trichters dicht und fest aufsetzt. Der Trichter hat eine Handhabe. Man lässt Trichter und Ballon sich mit dem Wasser der Quelle oder des Bassins füllen und kehrt dann den Apparat im Wasser um, so dass die Trichterweite nach unten gekehrt ist, der Ballon nach oben strebt. Man lässt den Apparat in dieser Lage, bis sich der Ballon mit der Luftart des Wassers gefüllt hat und auf dem Niveau des Wassers schwimmt. Man verschliesst nun den metallenen Hahn, welcher sich an dem Halse des Kautschukballons befindet. Aus dem Ballon lässt sich das Gas leicht in Eudiometerröhren überführen und dort in der Weise untersuchen und gasometrisch bestimmen, wie unter Leuchtgas S. 36 u. 38 angegeben ist.

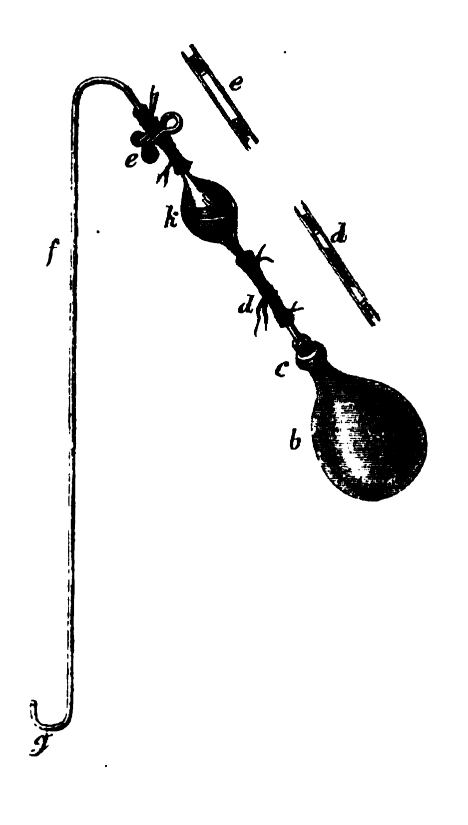
Fig. 14.



Um das Volum des Gases zu bestimmen, welches das Wasser gelöst enthält, bedient man sich eines Apparates (Fig 14), welcher aus einem Kolben und einem graduirten Cylinder (*a*) besteht, beide durch einen Kautschukstopfen dicht verbunden. Letzterer (*k*) fasst zwei offene Glasröhren (*c* und *b*) und ist unterhalb trichterförmig vertieft. In den Tubus des Kolbens ist ein Glasrohr (*d*) eingesetzt. Wenn man diese leere Vorrichtung bei *g* geöffnet in das Wasser des Bassins so einsenkt, dass das Rohr *d* (ohne Kautschukrohr *e*) zuerst untertaucht, so füllt sich der Kolben und durch weiteres Niedersinken, bis das Wasserniveau über *g* hinausgeht, der ganze Apparat. Man verschliesst die Oeffnung *g* mit einem Kautschukstopfen unter dem Wasserniveau, hebt den Apparat heraus und setzt auf das Rohr *d* einen Kautschukschlauch, dessen äusserstes

Ende man in ein Glasgefäss hineinhängt. Erhitzt man den Kolben bis zu 90° C. und erhält ihn in dieser Temperatur $1^1/_2$—2 Stunden, so wird sich alles absorbirte Gas im graduirten Cylinder sammeln und das durch die Wärme im Volum vermehrte und durch das frei gewordene Gas aus dem Kolben verdrängte Wasser sammelt sich in dem Gefäss *l*, wo die Oeffnung des Kautschukrohres stets tief unter dem Niveau des Wassers liegend zu erhalten ist. Man lässt dann abkühlen bis auf die mittlere Temperatur, hebt den gefüllten Kautschukschlauch bis zur Höhe des Wasserniveaus in dem graduirten Cylinder und bestimmt das Volum des Gases unter Berücksichtigung der Temperatur*) und des Barometerstandes, wie S. 89 angegeben ist. Enthält das Mineralwasser freie Kohlensäure, und will man dieselbe für den Versuch beseitigen, so giebt man in den Kolben eine genügende Menge eines Gemisches aus 2 Kalkhydrat und 1 Aetzkali. Ist gleichzeitig Schwefelwasserstoff vorhanden, so giebt man eine kleine Portion präparirter Bleiglätte dazu. Natürlich ist dann der Apparat nach der Füllung einige Stunden bei Seite zu stellen und einige Male umzuwenden, damit beide Gasarten vollständig vor dem Erwärmen absorbirt sind. Alsdann kann die Gasart nur aus Sauerstoff, Stickstoff, zuweilen auch aus Sumpfgas und Aethylengas bestehen. Um das in dem graduirten Cylinder gesammelte Gas in eine Eudiometerröhre überzuführen, wendet man den Apparat nach Verschluss des Rohres *d* so um, das sich das Gas bei c sammelt, setzt bei *g* einen Stopfen mit passend gebogenem Glasrohr und Quetschhahn ein etc.

Fig. 15.



Eine andere Vorrichtung zur Sammlung der Gase ist in Fig. 15 bildlich dargestellt. Der mit dem Mineralwasser gefüllte Ballon (*b*) ist durch ein Glasrohr und Kautschukrohr (*d*) mit einer Dampfkugel (*k*), die Damfpkugel durch

*) Auch hier stellt man, wie bei der Bestimmung des spec. Gew. nach *Fresenius* eine Flasche mit Wasser und Thermometer circa 12 Stunden dem Apparat zur Seite.

das Kautschukrohr (*e*) mit einer im Lichten höchstens 2 Mm. weiten, circa 1 Meter langen Glasröhre verbunden. Bei gasarmen Wässern wählt man einen 0,750 bis 1,0 Liter, bei gasreichen einen 0,15—0,25 Liter fassenden Ballon (*b*). Die Dampfkugel (*k*) ist dem Ballon entsprechend gross, ungefähr 120 oder 80 CC. fassend, und mit ausgekochtem Wasser etwas über die Hälfte angefüllt. Sie ist von dünner, durchweg gleich starker Wandung. Auch ist es zweckmässig einige Spiralen Platindraht in das Wasser hineinzuschieben. Der Verband *d* fasst in seiner Mitte einen kurzen, an den Enden schräg abgestumpften, die Weite des starken Kautschukrohres unvollkommen ausfüllenden Glasstab, welcher nämlich als Ventil und Rückhalt dient, um durch Umbinden von Draht oder Bindfaden die Verbindung zwischen Ballon und Dampfkugel luftdicht zu unterbrechen. Im Verbande *e* steht die Mündung der Dampfkugel von dem Glasrohr *f* genügend weit ab, so dass zwischen beiden ein Quetschhahn zu fungiren überflüssigen Platz hat. Der Ballon *b* ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen. Durch Verband mit feuchter Thierblase ist dieser Stopfen auf der Mündung des Ballons genügend festzuhalten. Ueberall an der Vorrichtung ist ein dichter und fester Verschluss in erster Linie Bedingung. Macht man das Wasser in der Dampfkugel mit Hilfe einer Weingeistflamme kochend und erhält es circa 5 Minuten in dieser Temperatur, so wird die Dampfkugel und das Rohr *f* mit Wasserdampf total angefüllt und luftleer sein. Legt man nun, während aus *g* Dampf ausströmt, die Oeffnung des Glasrohres in das Quecksilber der Wanne des Eudiometerrohres und entfernt die Weingeistflamme von der Dampfkugel, so steigt das Quecksilber in das Rohr *f* hinauf. Ist das Rohrende *g* unter die mit Quecksilber gefüllte Eudiometerröhre gelegt und man entfernt den Schliessungsfaden bei *d* (am Glasstabe), so wird, da der Apparat (bis auf die Stelle *d c*) luftleer ist, das Wasser seinen Gasgehalt fahren lassen. Sollte dies mit Heftigkeit geschehen, so muss man durch Druck mit den Fingern bei *d* momentan die Verbindung schliessen. Sobald die Gasentwickelung nachlässt, legt man den Ballon in ein Wasserbad, welches bis fast zum Kochen erhitzt circa eine Stunde erhalten wird, oder bis man die Austreibung der Gase als vollendet annehmen kann. Dann zieht man die Vorrichtung fort und geht an die Experimentation mit der Eudiometerröhre (vergl. S. 36 u. 38).

Bestimmung des Kohlensäuregases. Die Kohlensäure, welche sich in Mineralwässern frei und an Basen gebunden befindet, kann durch ein klares Gemisch aus Chlorcalciumlösung und Aetzammon, welches man einer bestimmten Menge Mineralwasser zusetzt, bestimmt werden. Durch Erwärmen bis auf circa 90° C. macht man das amorphe Kalkcarbonat krystallinisch, sondert es und bestimmt darin die Kohlensäure nach einer der oben Bd. II. S. 7 bis 10 angegebenen Methoden. Oder man giebt ein gewisses Quantum des Wassers in einen Kolben, dessen Kork mit einem Eingussrohr, von der Form eines Sicherheitsrohres, und einem Gasleitungsrohr versehen ist, welches letztere mit zwei Flaschen, enthaltend eine Chlorbaryumlösung mit Aetzammon, verbunden wird. Unter allmähligem Eingiessen von Salzsäure in den Kolben und Erhitzen des Kolbeninhaltes bis zum Kochen wird die Kohlensäure in die vorgelegten Flaschen ge-

trieben und scheidet hier als Barytcarbonat aus. Um die Kohlensäure des Wassers an der Quelle zu bestimmen, bedient man sich einer cylindrischen Flasche, in deren Kork 2 Glasröhren eingesetzt sind, von denen eine (*a*) dicht über dem Kork ausmündet und bis auf den Boden der Flasche reicht, die andere (*b*) aus starkem Glase in dem Bohrloche sich leicht, aber dicht, auf- und abwärts schieben lässt. In die Flasche, deren Rauminhalt genau bestimmt ist, giebt man 5—10 CC. einer ammoniakalischen Chlorbaryumlösung, zieht das verschiebbare Glasrohr soweit heraus, dass seine Mündung in der Flasche mit der unteren Korkfläche abschliesst und senkt die Flasche in das Mineralwasser, so dass das verschiebbare Glasrohr mit seiner äusseren Mündung über dem Wasserniveau bleibt. Hat sich die Flasche angefüllt, so schiebt man das Glasrohr etwas abwärts und verstopft es mit einem Wachskügelchen oder Kautschukstopfen. Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre, so verbindet man diese mit dem Rohr *a* mittelst eines Kautschukrohres und lässt die Füllung der Flasche auf diesem Wege vor sich gehen. Das ausgeschiedene Barytcarbonat ist nicht frei von Sulfat, Phosphat oder Silicat, sein Kohlensäuregehalt ist daher besonders zu bestimmen.

Fig. 16.



Ein sehr einfaches Verfahren, für kohlensäurearme Wässer passend, ist das von *Pettenkofer* angegebene, welches darin besteht, dem Mineralwasser einen Ueberschuss titrirten Kalkwassers zuzusetzen und den Ueberschuss desselben mit entsprechend titrirter Oxalsäurelösung zurück zu titriren. Enthält das Wasser keine Alkalicarbonate, sondern nur freie Kohlensäure, so muss mit dem Zurücktitriren gewartet werden, bis das abgeschiedene amorphe, in Wasser nicht ganz unlösliche Kalkcarbonat (durch Digestion oder längeres Stehen) krystallinisch geworden ist. Enthält das Wasser Alkalicarbonat, so ist vor dem Zusatz des Kalkwassers eine entsprechende Menge Chlorcalciumlösung zuzusetzen, und ist auch Magnesiasalz im Wasser vorhanden, so ist ein Zusatz von Salmiaklösung geboten. *Pettenkofer* löst 2,864 reiner krystall. Oxalsäure zu einem Liter, so dass 1 CC. dieser Lösung 0,001 Kohlensäure entspricht. Mit der Oxalsäurelösung wird das Kalkwasser, welches zur Anwendung kommt, titrirt, indem man zu 45 CC. Kalkwasser in einem Kölbchen von der Säure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction fliessen lässt. Nachdem jedesmal das mit dem Daumen geschlossene Kölbchen gehörig durchschüttelt ist, prüft man auf Alkalinität, indem man einen Tropfen auf Kurkumapapier setzt, wo ein sich bildender brauner Ring den weiteren Zusatz von Oxalsäurelösung indicirt. Ein zweiter Controlversuch führt zur sicheren Bestimmung. 100 CC. des Mineralwassers

giebt man nebst 3 CC. einer gesättigten Chlorcalciumlösung und 2 CC. gesättigter Salmiaklösung in einen Glaskolben, setzt dann 45 CC. von dem titrirten Kalkwasser dazu, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttelt kräftig um und lässt 10—15 Stunden bei mittlerer Temperatur stehen. Von dem Kolbeninhalt, genau 150 CC. betragend, hebt man mittelst einer Pipette zweimal je 50 CC. ab und bestimmt in den ersten 50 CC. der Flüssigkeit den Kalkwasserüberschuss mittelst der Oxalsäurelösung annähernd, in den anderen 50 CC. aber genau. Die dazu verbrauchten CC. der Säurelösung dreimal genommen und das Product daraus von der Zahl der CC. abgezogen, welche man bedurfte, um 45 CC. Kalkwasser zu sättigen, ergeben eine Differenz, von welcher je 1 CC. äquivalent ist 0,001 Kohlensäure. Will man dieses Verfahren auf Säuerlinge anwenden, so muss man in Stelle des Kalkwassers Barytwasser setzen.

Behufs Bestimmung der an Basen gebundenen Kohlensäure giebt man 4—600 CC. des Mineralwassers in einen geräumigen Kolben und kocht so lange, bis die Hälfte des Wassers verdampft ist. Die rückständige Flüssigkeit enthält dann nur noch die Monocarbonate. Man setzt dem Kolben ein Sicherheits- und ein Gasleitungsrohr auf, lässt verdünnte Salzsäure dazufliessen und leitet die Kohlensäure unter Kochung der Flüssigkeit durch einen Kugelapparat, welcher mit einer ammoniakalischen Chlorbaryumlösung beschickt ist.

Um S c h w e f e l w a s s e r s t o f f und S c h w e f e l v e r b i n d u n g e n im Mineralwasser nachzuweisen, giesst man zu dem in einer auf weissem Papier stehenden Flasche aus weissem Glase befindlichen Wasser eine weinsaure Bleizuckerlösung. Eine Bräunung oder dunkle Trübung lässt eine oder die andere der Schwefelverbindungen erkennen. Der Nachweis von Spuren freien Schwefelwasserstoffs geschieht in der Weise, dass man in einen Kolben 2—400 CC. des Mineralwassers giebt, den Kolben mit einem Kork mit eingesetztem Glasrohr, in welches man einen Streifen mit Bleiessig oder Kupfervitriollösung getränkten Papiers geschoben hat, verschliesst und das Wasser bis zum einmaligen Aufwallen erhitzt. Selbst bei Gegenwart minimaler Spuren freien Schwefelwasserstoffs bleibt die Bräunung oder Schwärzung des Papiers nicht aus. Nachdem man durch Aufkochen alles freie Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben hat, oder, wenn die Reaction auf freies Schwefelwasserstoffgas erfolglos war, nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zum Mineralwasser, wird bei Gegenwart von Monosulfuret Schwefelwasserstoffgas frei, welches sich durch dieselbe Reactionsweise erkennen lässt. Hätte Salzsäure zugleich eine Trübung oder Schwefelabscheidung verursacht, so wäre die ein Zeichen der Gegenwart eines Polysulfurets (Bisulfurets). — Die Bestimmung des ganzen an Metall und Wasserstoff gebundenen Schwefels geschieht mittelst titrirter Jodlösung (Bd. I., S. 29 u. 30), nachdem man nöthigenfalls das Mineralwasser, wenn es nicht viel freie Kohlensäure enthält mit Essigsäure versetzt hat. Vergl. auch Bd. I., S. 478 unter 3. — Gewichtsanalytisch bestimmt man entweder nach Bd. I., S. 473 unter 1, oder besser als Schwefelcadmium, indem man mit einer Chlorcadmiumlösung ausfällt und das zuerst mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit verd. Aetzammon ausgewaschene Schwefelcadmium wägt. Cad-

nium lässt etwa gegenwärtiges Hyposulfit unberührt. Ferner kann man in folgender Weise verfahren: Man führt unter gelindem Erwärmen des Mineralwassers und Hindurchleiten eines Wasserstoffgasstromes den freien Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Silberchloridlösung, scheidet dann durch Zusatz von verd. Salzsäure zum Mineralwasser den Schwefel aus seiner metallischen Verbindung als Schwefelwasserstoffgas ab, welches man wiederum in gleicher Weise in eine andere ammoniakalische Silberlösung leitet. Ist die specielle Bestimmung gegenwärtigen sulfhydratischen Schwefelwasserstoffs gefordert, so beseitigt man zuerst durch einen Wasserstoffgasstrom freies Schwefelwasserstoffgas, versetzt die Flüssigkeit mit Manganoxydulsulfatlösung, welche nur den Schwefel des Monosulfurets in Anspruch nimmt und den sulfhydratischen Schwefelwasserstoff frei macht (Bd. I., S. 479 unter 5), welcher wie vorhin, in eine ammoniakalische Silberlösung eingeführt und als Schwefelsilber gewogen wird. Wenn man nun nach dieser Operation das Schwefelmangan durch Filtration beseitigt und zu der heissen Flüssigkeit Silbernitratlösung setzt, so erfolgt nochmals eine Schwefelsilberfällung, wenn ein Hyposulfit gegenwärtig war. Das Schwefelsilber ist wegen eines Chloridgehaltes vor der Wägung mit Aetzammon auszuwaschen. Bei Gegenwart eines Polysulfurets (Bisulfurets) im Mineralwasser wird auch mit dem Schwefelmangan zugleich der das Monosulfuret übersteigende Schwefel niederfallen und es bleibt derselbe zurück, wenn das Schwefelmangan mit Salzsäure digerirt wird. Ein Wasser, welches Bi- oder Polysulfuret enthält, ist auch gelblich gefärbt.

III) Verdampfungsrückstand. Man ist in allen Fällen genöthigt zwei Verdampfungsrückstände eines Mineralwassers (auch jedes anderen Wassers, welches Untersuchungsobject ist) in zweierlei Weise darzustellen, wenn das Wasser nämlich Chlormagnesium oder Ammonsalz oder beides zugleich enthält.

a) Eine genau tarirte Silber- oder Platinschale (bei Ermangelung derselben weniger gut eine Porcellanschale) füllt man zur Hälfte mit dem Mineralwasser, welches einer vorher genau gewogenen oder gemessenen Menge (2000—3000 Grm.) entnommen ist, und dampft im Wasser- oder Sandbade oder über freier Flamme und 1—2 Kupferdrahtnetzen in der Weise ab, dass das Wasser nie ins Kochen geräth und die Temperatur zwischen 90—95° C. erhalten bleibt. Von Zeit zu Zeit füllt man von dem Wasser nach, so dass die Schale immer circa zur Hälfte gefüllt bleibt. Im Anfange des Abdampfens giebt man je nach der Menge des vermuthlich anwesenden Chlormagnesium 0,5—1,0 Grm. frisch geglühten Natroncarbonats dazu. Wenn die Abdampfung soweit vorgeschritten ist, dass sich viel Salz abgeschieden hat, muss die Austrocknung nothwendig zuerst im Wasserbade oder in einem Trockenraume vor sich gehen, um ein Spritzen der halbflüssigen Salzmasse zu verhüten. Der ziemlich trockne zerrührte Rückstand wird nun allmählig in einem Trockenraume von 120—130°, später von 160—170° vollständig ausgetrocknet, bis bei dieser Temperatur öfters gewogen sich keine Gewichtsdifferenz mehr einstellt. Dieser Rückstand enthält die Carbonate als Monocarbonate (auch die Magnesia), Eisenoxydul als Eisenoxyduloxyd, und die organischen, nicht flüchtigen Bestandtheile in

völlig trockner Form. Sein Gewicht minus der zugesetzten Natroncarbonatmenge ist gleich der Menge der fixen Bestandtheile des Mineralwassers. Zur Bestimmung seiner einzelnen Bestandtheile lässt sich davon nicht ein Theil nehmen, weil die Abscheidung der Erden bei dem Abdampfen zu verschiedenen Zeiten und in verschiedener Weise geschieht, der Rückstand also nicht als ein vollkommenes Gemisch angesehen werden kann. Zur Analyse ist er demnach in seiner Totalität zu behandeln. Um nun specielle analytische Bestimmungen zu machen, muss man sich je nach dem Gehalt des Wassers 500—1000 Grm. eindampfen, wobei natürlich das Austrocknen und Wägen wegfällt. Ist das Abdampfen in Porcellan- oder Thongefässen vorgenommen, so kann der Verdampfungsrückstand möglicherweise Thonerde aufgenommen haben.

b) Da das Wasser häufig Ammon enthält, so muss man eine Quantität mit Salzsäure angesäuert eindampfen und bei einer Temperatur, welche nicht viel über 100° steigt, trocknen. Dieser Rückstand findet natürlich nur zur Ammonbestimmung Anwendung. Bei Schwefelwässern wird in diesem Verfahren insofern eine Ausnahme gemacht, als man die Schwefelverbindungen zuvor durch Kupfervitriol beseitigt.

Das Gewicht des unter *a* gewonnenen Verdampfungsrückstandes dient zur Controlle der quantitativen Bestimmungen der fixen Bestandtheile. Ist er bei Abwesenheit von Eisenoxyd stark grau, schwärzlich oder braun gefärbt, so enthält er auch eine nicht unbedeutende Menge organischer Stoffe oder Eisenoxyde. Sind gleichzeitig Sulfate gegenwärtig, so lässt sich bei Gegenwart einer grösseren Menge organischer Stoffe annehmen, dass unter günstigen Temperaturverhältnissen in dem Wasser früher oder später eine Schwefelwasserstoffbildung stattfinden könne. Solche Mineralwässer eignen sich selten zum Verschicken in Krügen oder Flaschen. Schwefelwässer sind vor dem Verdampfen mit Silbernitratlösung zu versetzen und heftig zu schütteln. Nachdem das abgeschiedene Schwefelsilber incl. Silberchlorid durch Filtration getrennt ist, fällt man einen Ueberschuss Silbersalz mit Salzsäure aus, filtrirt und dampft ein. Enthielt das Wasser Carbonate, so würden natürlich die Basen derselben nachher als Chloride vorhanden sein. Es muss daher der wahre Trockenrückstand aus den Resultaten der speciellen Analyse berechnet und auch der im Schwefelsilber bestimmte Schwefel dazugerechnet werden. Bequemer ist es die Schwefelverbindungen durch Chlorgas in Sulfate zu verwandeln, nach *a* Natroncarbonat zuzusetzen und einzudampfen.

IV) Bestimmung der mineralischen Bestandtheile. Dieselbe geschicht theils nach einem systematischen Gange in einer bestimmten Menge Mineralwasser, theils wegen leichterer Arbeit durch Fällung und Wägung dieser oder jener Substanz in gesonderten Mengen des Wassers. Jedenfalls ist eine qualitative Analyse vorausgegangen. Beispielsweise verfährt man in folgender Art: Den Verdampfungsrückstand von 1, 2 oder 3 Kilogm. Mineralwasser, je nach der Grösse dessen Salzgehaltes, glüht man in einem Platingefäss behufs Zerstörung der organischen Substanz, nimmt ihn mit einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure auf, dampft ihn wiederum zur Trockne ein, um ihn nochmals unter Beihülfe von verdünnter Salzsäure mit

Wasser aufzunehmen. Was sich hierbei nicht löst ist Kieselsäure (Niederschlag *a*), welche möglicher Weise kleine Mengen der Sulfate des Baryts und Strontians, bei gypsreichen Wässern auch Kalksulfat einschliessen kann. Im letzteren Falle ist die Kieselsäure mit stark verdünnter, aber warmer Salzsäure auszuwaschen, bis das Abtropfende aufhört mit Chlorbaryum sich zu trüben. Dem Filtrat (*A*) setzt man in einem Kolben etwas Salpetersäure hinzu und kocht auf, um etwa gegenwärtiges Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, macht mit Ammon neutral, versetzt mit Ammonacetatlösung, kocht auf, giebt noch einige wenige Tropfen Aetzammon hinzu und kocht mehrere Minuten hindurch. Eisenoxyd, vielleicht Thonerde, Phosphorsäure oder Arsensäure enthaltend, scheidet aus (Niederschlag *b*). Man sammelt den Niederschlag (Filtrat *B*), trocknet, glüht und wägt ihn, um entweder darin das Eisen nach den unter 2, 4, 5 und 6, Bd. I, S. 183, oder den unter 12 bis 16 und 26, Bd. I, S. 186 und 187, angegebenen Methoden zu bestimmen. — Das von dem Eisenoxydniederschlage gesonderte und dann erwärmte Filtrat (*B*) wird in einem gut zu verstopfenden Kolben mit einem Ueberschuss Schwefelammonium versetzt und einige Stunden an einen mässig warmen Ort gestellt. Der dabei entstandene Niederschlag (*c*) ist in seiner Hauptmenge Schwefelmangan, kann aber auch Spuren Kalk, Magnesia, selbst entfernte Spuren Sulfurete des Nickels, Kobalts, Zinks enthalten. Mit Schwefelammonium enthaltendem und ammoniakalischem Wasser ausgewaschen digerirt man ihn mit einer circa 25 proc. Essigsäure. Was diese nicht löst, sind die vorhin genannten Metallsulfurete. Die essigsaure Lösung wird entweder mit Ammon neutral gemacht, mit Schwefelammonium ausgefällt, das Schwefelmangan in Salzsäure gelöst, als Carbonat gefällt etc., oder mit Natronacetat versetzt, auf circa 60° erwärmt und durch Einleiten von Chlorgas in Manganhyperoxydhydrat verwandelt. Die vom Schwefelmangan oder Manganhyperoxydhydrat gesonderte Flüssigkeit wird einige Minuten gekocht, mit Natroncarbonat im Ueberschuss versetzt, wiederum gekocht und bei Seite gestellt. Ein Niederschlag, welcher sich einfinden sollte, ist Kalk- oder Magnesiacarbonat. Man giebt diesen Niederschlag zu der Flüssigkeit *C*. — Die von dem Manganniederschlage *c* durch Filtration gesonderte Flüssigkeit (*C*) wird mit Salzsäure übersättigt, aufgekocht, filtrirt, mit Ammon neutral gemacht und nun mit Ammoncarbonat im Ueberschuss versetzt, wiederum einige Minuten gekocht und an einem warmen Ort bei Seite gestellt. Der Niederschlag (*d*) ist Kalkcarbonat, und die davon gesonderte Flüssigkeit (*D*) enthält Magnesia und die Alkalien, von denen man die Magnesia nach 1, Bd. I, S. 133, die Alkalien nach 1, Bd. I, S. 42 sowie 84 sondert und bestimmt. Die Alkalien Rubidion und Caesion, welche in den Mineralwässern in kaum wägbaren Mengen vorkommen, weist man spectralanalytisch nach und bestimmt sie auf diese Weise annähernd. — Zur Bestimmung des Lithons, welches in den Mineralwässern nur in unbedeutenden Mengen vorzukommen pflegt, sind 5—10 Liter des Wassers zu verwenden. Man bringt diese, wenn nöthig mit Salzsäure neutral gemachte, bei Eisengehalt auch mit wenig Salpetersäure versetzte Menge durch Abdampfen auf $^1/_{10}$ Volum, versetzt dieses noch heiss mit Aetzammon im

Ueberschuss und Ammonoxalat, nach dem Absetzen des Kalkoxalats (und Eisenoxyds) mit so viel Ammonphosphat, als zur Fällung der Magnesia ausreicht. Ein kleiner Ueberschuss ist ohne Bedeutung. Nach halbtägigem Stehen wird filtrirt, der Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, das Filtrat durch Kochen möglichst von freiem Ammon befreit, dann reichlich mit Chlorbaryumlösung (um die Alkalisalze in Chloride zu verwandeln) und soviel Barytwasser versetzt, dass dieses sich im Ueberschuss befindet. Nach dem Absetzenlassen filtrirt man, versetzt das Filtrat mit Ammoncarbonat, kocht einige Male auf, lässt erkalten, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne ein, erhitzt bis zur Verjagung allen Ammonsalzes, behandelt den Rückstand mit Wasser, macht die davon filtrirte Lösung nöthigenfalls mit Salzsäure neutral, dampft sie zur Trockne ein, trocknet den Salzrückstand bei circa 115° C. völlig aus und wägt, um ihm alsdann durch wasserfreien ätherhaltigen Weingeist das Chlorlithium zu entziehen (Bd. I, S. 43 unter 6). Man bestimmt das Gewicht des zurückbleibenden bei 200° C. getrockneten Chlorids. In letzterem bestimmt man Kali als Kaliumplatinchlorid (Bd. I, S. 42) und Natron aus der Differenz. Die weingeistige Lösung des Chlorlithiums kann etwas Chlorkalium aufgenommen haben. Dasselbe fällt man mittelst Platinchlorid aus. Das hier gesammelte Kaliumplatinchlorid wird dem vom Natron abgeschiedenen hinzugegeben. Nachdem von der Chlorlithiumlösung der Weingeist abdestillirt ist, wird das Chlorlithium im Wasserstoffstrome erhitzt, um das anhängende Platinchlorid zu reduciren, dann in Wasser gelöst, filtrirt, wenn nöthig mit Salzsäure neutral gemacht, eingetrocknet, bei 110° ungefähr ausgetrocknet und als Chlorlithium gewogen. Bei Schwefelwässern verwandelt man den ganzen Schwefelgehalt vor dem Eindampfen des Wassers mittelst Chlorgases in Schwefelsäure. Das Kaliumplatinchlorid enthält auch die entsprechenden Doppelsalze des Rubidium und Caesium, deren Trennung und gewichtsanalytische Bestimmung man versuchsweise unternimmt.

A m m o n, auch in unbedeutenden Spuren, lässt sich leicht mit dem *Bohlig*'schen Reagens (Bd. I, S. 85) nachweisen. Bei Schwefelwässern entfernt man die störenden Schwefelverbindungen durch eine Chlorcadmiumlösung. Die Bestimmung des Ammons geschieht in dem dazu besonders vorbereiteten Verdampfungsrückstand nach einer der Bd. I, S. 86—90 angegebenen Methoden. Am einfachsten ist es den mit Wasser aufgenommenen Verdampfungsrückstand in einer Retorte mit Natronlauge zu übergiessen, durch Kochung das Ammon auszutreiben und durch eine Kugelröhre mit titrirter Schwefelsäure oder in Salzsäure zu leiten. Im letzteren Falle wägt man als Ammoniumplatinchlorid (Bd. I, S. 86 unter III).

S c h w e f e l s ä u r e wird direct in dem mit verdünnter Salzsäure und Wasser aufgenommenen Verdampfungsrückstande oder in dem mit Salzsäure angesäuerten, auf ein geringeres Volum gebrachten Wasser durch Chlorbaryum ausgefällt und als Barytsulfat gewogen. Es ist daran zu erinnern, dass der Kieselsäureniederschlag (*a*, S. 61) noch Sulfate des Baryts und Strontians enthalten kann. Man kocht den Kieselsäurerückstand mit verdünnter Kalilauge und giebt das Filtrat zu der Lösung, welche man mit Chlorbaryum ausfällen will. Bei Schwefelwässern ist einerseits aller

Schwefel des der Quelle frisch entnommenen Wassers durch Chlorcadmium auszufällen und dann durch Zusatz von Chlorbaryum und Salzsäure die Schwefelsäure zu fällen, andererseits wird in einer anderen Quantität des Schwefelwassers durch Einleiten von Chlor aller Schwefel zuvor in Schwefelsäure verwandelt.

Unterschwefligsäure trifft man in den Schwefelwässern meist nur in Spuren an. Wenn man, wie oben bei Bestimmung des Schwefelwasserstoffes (S. 62) angegeben ist, den sulfuretischen Schwefel mit Mangansulfat gefällt hat, dann den sulfhydratischen Schwefelwasserstoff durch einen Strom Wasserstoff und durch Erwärmen ausgetrieben und das Schwefelmangan beseitigt hat, fällt nochmals auf Zusatz von Silbernitratlösung zum erwärmten Filtrat Schwefelsilber aus, wenn ein Hyposulfit gegenwärtig war. Man löst den mit Ammon ausgewaschenen Schwefelsilberniederschlag in Salpetersäure und wägt das Silber als Chlorid (Bd. I, S. 495 unter 2).

Salpetersäure pflegt nur in unbedeutender Menge in Wässern vorhanden zu sein. Man macht das Wasser mit einigen Tropfen Natroncarbonatlösung neutral oder schwach alkalisch, dampft bis auf ein geringes Volum ein, filtrirt, bringt das Filtrat zur Trockne und bestimmt die Salpetersäure nach 4, S. 534 und 535, Bd. I. Der Nachweis der Salpetersäure geschieht in der Weise, dass man das neutralgemachte, filtrirte und concentrirte Wasser mit amalgirten Zinkspänen eine Stunde digerirt und das decanthirte Wasser mit wenig Stärkekleister, Jodkalium und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt. Eine Bläuung zeigt die aus der Salpetersäure entstandene Salpetrigsäure an. Wäre bereits Salpetrigsäure von Hause aus gegenwärtig, so macht man die Probe mit Brucin (Bd. I, S. 532, unter 6).

Salpetrigsäure. Der Nachweis ist schon vorstehend angegeben. Sie ist gewöhnlich nur in Spuren vorhanden. Ihre Bestimmung geschieht nach Bd. I, S. 529.

Chlor, Brom, Jod. 5 Liter oder mehr Mineralwasser werden mit einigen Tropfen Natronhydrat alkalisch gemacht auf circa 150 CC. eingeengt, filtrirt dann auf 250 CC. gebracht und in Volume von je 100 CC. getheilt. Das eine Volum, entsprechend 2 Liter des Wassers, dient zum Nachweise von Brom und Jod (Chlor fehlt sicher nicht, wenn diese beiden Haloide anwesend sind). Man verfährt nach den Bd. I, S. 557 und 558 angegebenen Anweisungen mit Chlor und mit Eisenchlorid. Die Wägung der drei Haloide neben einander geschieht nach den Bd. I, S. 551 gemachten Angaben. Jod und besonders Brom sind in den Mineralwässern meist nur in Spuren vorhanden, so dass zu ihrer Bestimmung durch Wägung der alkalische Verdampfungsrückstand von 5—10 Litern erforderlich ist.

Fluor nachzuweisen und zu bestimmen ist meist sehr schwierig, weil es immer nur in unbedeutenden Mengen in den Mineralwässern angetroffen wird. Gewöhnlich genügt es, seine Anwesenheit zu constatiren. Man verfährt in der Weise wie Bd. I, S. 603 unter 3 und S. 605—608 angegeben ist.

Borsäure nur nachzuweisen wird in den meisten Fällen genügen, denn auch sie ist selten und meist nur in geringen Spuren in den Mineralwässern vorhanden. (Bd. I. S. 598).

Phosphorsäure fehlt zwar selten in den Mineralwässern, ist aber

darin meist nur in kaum bestimmbaren Spuren vorhanden. Es genügt gewöhnlich ihre Nachweisung, denn zur quantitativen Bestimmung dürfte wenigstens der alkalische Verdampfungsrückstand von 10—20 Liter nöthig sein. Behufs des Nachweises übergiesst man in einem porcellanenen Gefäss den Verdampfungsrückstand eines Liter Wassers mit 5—10 CC. 25 proc. Salpetersäure und dampft zur Trockne ein, verdünnt mit circa 200 destill. Wasser, filtrirt, versetzt reichlich mit Salpetersäure, etwas Ammonmolybdänat und erhitzt bis zum Aufkochen. Die Flüssigkeit färbt sich bei Gegenwart von Spuren Phosphorsäure (auch Arsensäure) gelb, bei mehr Phosphorsäure sammelt sich in der Ruhe und nach längerem Stehen ein citronengelber Bodensatz. Eine quantitative Bestimmung geschieht nach einer der Bd. I, S. 518 etc. angegebenen Methoden.

Arsensäure, Arsenigsäure kommen in Mineralwässern selten (häufiger im Schlamme derselben) und dann meist nur in sehr kleinen Spuren vor. Ihr Nachweis geschieht in der Weise, dass man den Verdampfungsrückstand von 1 Liter in wenig Wasser und verdünnter Salzsäure löst, mit etwas Kalichlorat versetzt und kocht (um organische Substanz zu zerstören). Nach Austreibung alles freien Chlors behandelt man die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure stark sauer gemacht im *Marsh*'schen Apparat oder bequemer nach der *Hager*'schen, Bd. I, S. 509 angegebenen Methode. Die quantitative Bestimmung siehe Bd. I, S. 395.

V) Bestimmung gelöster organischer Stoffe in Mineralwässern. Vergl. auch unter Trinkwasser.

Quellsäure, Quellsatzsäure zu bestimmen, muss man 5—10 Liter des Mineralwassers auf ein halbes Volum abdampfen und 2—3 Tage bei Seite stellen. Der dann vorhandene Bodensatz wird gesammelt, mit verdünnter Kalilauge 1—2 Stunden gekocht, filtrirt, mit Essigsäure sauer gemacht und dann mit Ammon übersättigt. Nach einem halbtägigen Stehen sondert man etwa abgeschiedene Thon- und Kieselerde mittelst eines Filters, macht das Filtrat wiederum mit Essigsäure sauer, versetzt mit einer Lösung des krystallisirten Kupferacetats und stellt einen halben Tag bei Seite. Bei Gegenwart von Quellsatzsäure hat sich ein brauner Niederschlag, Kupferapocrenat, gebildet (welcher nach *Mulder* bei 140° C. getrocknet 42,8 Proc. Kupferoxyd enthält). Die vom quellsatzsauren Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoncarbonat, bis dass ihre grüne Farbe rein blau erscheint, und erwärmt. Resultirt daraus nun ein heller bläulich-grüner Niederschlag, so ist derselbe Kupfercrenat (quellsaures Kupferoxyd, welches nach *Mulder* bei 140° C. getrocknet 74,12 Proc. Kupferoxyd enthält). Beide Säuren enthalten Stickstoff, welches nach *Mulder* von einem Rückhalte Ammon herrührt. Beide Säuren scheinen die Löslichkeit des Eisenoxyduls im Wasser zu fördern.

Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure begegnet man sehr selten und in sehr unbedeutenden Mengen in den Mineralwässern. Sie wurden zuerst von *Scherer* in den Brückenauer Mineralquellen (Bayern) aufgefunden, später von *R. Fresenius* im Weilbacher Schwefelwasser in Spuren nachgewiesen. *Fresenius* giebt folgende Anweisung (dess. Anl. z. quant. Analyse, 5. Aufl. S. 699): Eine grössere

Menge des Mineralwassers, welchem bei Abwesenheit von Bicarbonaten Natroncarbonat bis zur alkalischen Reaction zugesetzt ist, dampft man bis auf ein geringes Volum ein, filtrirt vom Niederschlage ab, säuert das Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure an und fällt Chlor mittelst Silbersulfats in soweit aus, dass es entweder genau ohne Silbersalzüberschuss gefällt ist oder dass ein geringer Chlorgehalt unberührt bleibt. Das Filtrat nach dieser Operation destillirt man, so lange saure Flüssigkeit übergeht. Das Destillat sättigt man mit Barytwasser, entfernt einen Barytüberschuss mit Kohlensäure, kocht, engt ein, filtrirt, verdampft in tarirter Schale zur Trockne, trocknet bei 100° aus und wägt den Rückstand. Diesen extrahirt man mit warmen Weingeist, welcher ameisensauren Baryt ungelöst lässt, welchen man trocknet und wägt und dann auf seine Identität prüft. Die weingeistige Lösung trocknet man ein, nimmt den Rückstand mit viel Wasser auf und fällt daraus den Baryt mit Silbersulfat, sorgfältig einen Ueberschuss vermeidend. Das Filtrat lässt man ohne Wärmeanwendung in einem Exsiccator abdunsten. Sobald eine hinreichende Silbersalzmenge angeschossen ist, sammelt man dieselbe und trocknet sie über Schwefelsäure, um sie zur Aequivalentbestimmung zu benutzen. Der eingetrocknete Rest der Silberlösung wird nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier in gleicher Weise getrocknet und verwendet. Silberpropionat, $AgO,C^6H^5O^3$, bräunt sich bei 100° und verbindet sich mit Silberacetat zu einem schwerlöslichen Doppelsalze. Silberbutyrat, $AgO,C^8H^7O^3$.

Nicht flüchtige indifferente organische Substanzen finden sich in vielen Wässern. Meist sind dieselben ihrer Natur nach wenig gekannte Substanzen theils in Weingeist, theils in Chloroform, theils nur in Wasser löslich. Sie kommen nicht häufig in wägbarer Menge im Wasser vor, auf dessen Niveau einige sogar schwimmend beobachtet werden können. Die in Wasser löslichen bezeichnet man gewöhnlich mit Extractivstoff oder extractive organische Substanz, die in Weingeist und Chloroform löslichen je nach der Farbe mit Erdharz, bituminöser Substanz etc. Den Verdampfungsrückstand einer grösseren Menge Mineralwassers versetzt man mit seinem doppeltem Gewichte Glaubersalz in conc. Lösung, trocknet bei 110—130° C. ein. und extrahirt die rückständig zerriebene Salzmasse erst mit Chloroform, dann mit wasserfreiem Weingeist, welchem etwas wasserfreier Aether zugesetzt ist. Jeder Auszug wird im Wasserbade destillirt. Der Weingeistauszug kann etwas von den Salzen gelöst enthalten, welche nach dem Abdestilliren von $^9/_{10}$ des Weingeistes beim Erkalten abzuscheiden pflegen. Die nur in Wasser löslichen Extractivstoffe schätzt man mittelst Kalihypermanganats ab. Vergl. weiter unten. S. 72.

VI) Suspendirte organische und mineralische Stoffe der Mineralwässer sind sehr mannigfaltiger Art. Selten nur dürfte die nähere Bestimmung derselben gefordert werden. Von den mineralischen sind es Gyps, Kalk- und Magnesiacarbonat, Thon, Kieselerde, Eisenocher, Eisenphosphat, Eisenarseniat, Silicate der Erden, Kieselpanzer der Diatomeen. Unter den organischen Stoffen sind es Huminsubstanzen, Bitumen, Erdharze, Schleim, und gelatinöse schleimähnliche Conferven und Algen, theils im abgestorbenen, theils im vegetirenden Zustande, welche manchem

Mineralwasser den eigenthümlichen Geruch oder Geschmack nach Bouillon ertheilen. Viele dieser Algen haben einen mächtigen Einfluss auf gypshaltige Wässer, indem sie bei mangelndem Sauerstoff zersetzend und desoxydirend auf Kalksulfat einwirken und die Bildung von Schwefelwasserstoff veranlassen. *Conferva ochracea* und *Protonema simplex* findet man in Eisenwässern und deren Schlamm, *C. tenerrima* häufig in Brunnen und Quellen. Die in den Schwefelwässern Frankreichs vorkommenden verschiedenen Algen (Anabänen, Nostochs, Oscillarien, Bacillarien) hat man mit den Namen *Barégine*, *Glairine*, *Pyrénéine* etc. belegt. Die Asche dieser Algen enthält alle elementaren Bestandtheile der Mineralwässer, auch Stickstoff, Jod, Brom, Arsen, Eisen, Mangan etc. Die Bestimmung aller suspendirten organischen Stoffe geschieht mittelst des Miskroskops.

Zusammenstellung der analytischen Resultate. Man pflegt die gesammelten Resultate einer Mineralwasseranalyse auf 1000 oder 10000 Theile oder auf 1000 oder 10000 Gm. zu beziehen. Die Kohlensäure setzt man theils als freie, theils als gebundene an. Die gebundene legt man zunächst an Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, weiterhin an Natron. Setzt man diese als Monocarbonate an, so verlegt man die Kohlensäure, welche die Monocarbonate zu Bicarbonaten macht (die sogenannte halbgebundene) zu der freien Kohlensäure, und berechnet sie nach Cubikcentimetern. Schwefelsäure legt man zunächst zu Kalk, dann an Kali oder Natron, welche übrigens nie als Carbonate figuriren können, wenn Schwefelsäure und Salzsäure ausreichend für sie vorhanden sind. Phosphorsäure legt man zur Thonerde, Eisenoxydul oder Manganoxydul; Brom und Jod verbindet man zunächst mit Magnesium, und ein Mehr des Magnesiums nimmt man mit Chlor verbunden an. Fluor lässt man beim Calcium.

Anleitung zur Mineralwasseranalyse findet man in *R. Fresenius* Anleitung zur quantitativen chem. Analyse, auch finden sich in dessen Zeitschrift f. analyt. Chemie viele werthvolle und praktische Mittheilungen.

Wässer. Brunnenwasser, Quellwasser, Flusswasser, Seewasser, Meerwasser, Sumpfwasser, Wasser der Wasserleitungen grosser Städte, Regenwasser in Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit als Trinkwasser.

Alle Wässer, welche aus und auf der Oberfläche der Erde fliessen, sind nie reines Wasser und enthalten Kohlensäure, Luft, organische und unorganische Stoffe in grösseren oder geringeren Mengen in Lösung. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften entsprechen den Erdschichten, welche sie durchströmen oder über welche sie hinwegfliessen. Je nach der Grösse des Gehaltes an fremden gelösten Stoffen unterscheidet man Mineralwasser (vergl. S. 50), hartes und weiches Wasser (vergl. auch S. 50).

Quellwasser ist meist hartes Wasser, und wenn es nicht über 50 Th. fester Bestandtheile in 100000 Th., auch nicht ein gleiches oder doppeltes Volum Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff, ferner Eisen, Jod, Brom etc. enthält, also nicht als Mineralwasser angesehen werden kann, auch meist als Trinkwasser brauchbar.

Brunnenwasser ist gewöhnlich hartes Wasser und entweder Quell-

wasser oder sogenanntes Grundwasser. Seine Brauchbarkeit als Trinkwasser hängt von der Beschaffenheit der Erdschichten ab, durch welche es hervordringt und in welchen es sich sammelt. Sind die Erdschichten Moorerde, Humus, Infusorienerde, befinden sich in der Nähe Kloaken, Düngergruben, Tümpel, morastige Gräben, Orte zur Ansammlung nasser Fabrikabfälle etc., so wird das Brunnenwasser oder Grundwasser auch grössere oder kleinere Mengen Stoffe daraus aufnehmen und die Eigenschaften eines gesunden Trinkwassers einbüssen. Dies tritt besonders nach dem Schmelzen grosser Schneemassen oder nach starken Regengüssen ein. Enthält das Brunnenwasser Sulfate und befindet sich das Holz des Brunnenkastens oder des Brunnenrohres in einem hohen Verwesungs- oder Fäulnisszustande, so kann das Wasser einen fauligen oder hepatischen Geschmack und Geruch annehmen. Dieser Umstand kann auch eintreten, wenn das Wasser überhaupt reich an organischen Stoffen ist und gleichzeitig Kalksulfat enthält. Liegen in der Nähe der Brunnen Leuchtgasleitungen, so kann der Fall eintreten, dass Bestandtheile des Leuchtgases in das Wasser übergehen und dieses zu einem ungesunden Trinkwasser machen. Das Wasser wenig benutzter Brunnen ist als Trinkwasser gewöhnlich weniger brauchbar als das Wasser viel gebrauchter Brunnen. Dem Brunnenwasser ähnlich ist das Drainwasser. Vergl. auch S. 69 unter Trinkwasser.

Flusswasser oder fliessendes Wasser ist gemeinlich ein weiches Wasser. Hierher gehört auch das Wasser der Landseen und Teiche. Es enthält stets weniger Kalksalze als Quell- und Brunnenwasser, oft aber mehr organische Stoffe. Flüsse und Bäche, welche volkreiche Städte und Fabrikorte durchfliessen und die Auswurfstoffe derselben aufnehmen, werden besonders ein an organischen und anorganischen Stoffen reiches Wasser enthalten, natürlich unterhalb der grossen Stadt weniger, oberhalb derselben mehr. Am Ausflusse der Flüsse in das Meer, wo durch die Fluth eine Stauung des Flusswassers stattfindet, werden die Bestandtheile des Meerwassers sich dem Flusswasser beimischen. In der wärmeren Jahreszeit ist der Gehalt des Flusswassers an organischen und auch anorganischen Stoffen gewöhnlich ein etwas höherer als in kalter Jahreszeit. Die Menge der gelösten festen Bestandtheile in 100000 Th. Wasser beträgt 10—25 Th., erreicht aber in einigen Fällen selbst 40 Th. Die Menge der im Flusswasser ungelösten und suspendirten Stoffe (mineralische Verwitterungsproducte) sind in einem starkströmenden Wasser, so wie nach starken Regengüssen gemeinlich grösser als in einem ruhig fliessenden Wasser. Diese Stoffe bedingen in den meisten Fällen auch die Farbe des Wassers. Flusswasser ist im allgemeinen kein Trinkwasser, wird aber durch Filtration durch Sandschichten zu einem leidlichen, wenigstens nicht ungesunden Trinkwasser gemacht. Dieses filtrirte Wasser ist das Wasserleitungswasser vieler grossen Städte. Die Hauptleitungsrohre sind gewöhnlich eiserne, die davon abgezweigten bleierne. Da dieses Wasser nur Spuren freier oder halbgebundener Kohlensäure, dagegen mehr Luft enthält, so wird es trotz der Bleiröhren nicht in dem Maasse bleihaltig angetroffen, dass es als gesundheitsschädlich erachtet werden könnte. Aus neuen Bleiröhren löst Wasser eher Blei auf als aus Bleiröhren, welche schon lange

Zeit zur Wasserleitung dienten. Ueberhaupt löst Wasser, welches Chloride und Sulfate enthält, weniger Blei als reines oder kohlensäurehaltiges Wasser. Um einen Bleigehalt in Spuren nachzuweisen müssen in Berlin mindestens 20 Liter eingedampft werden. Wasserleitungen, welche direct mit Quellwasser gespeist werden und aus neuen Bleiröhren bestehen, werden auch wegen freier Kohlensäure ein bleihaltiges und zum Trinken und culinarischen Zwecken unbrauchbares Wasser geben.

Seewasser, das Wasser der Landseen, ist gewöhnlich weiches Wasser und dem Flusswasser ähnlich.

Sumpfwasser ist weiches Wasser, aber reich an todten und lebenden organischen Substanzen, enthält auch stinkende Gasarten, daher als Trinkwasser nicht verwendbar.

Meerwasser ist ein hartes Wasser, ausgezeichnet durch einen grossen Gehalt an Chlornatrium, Natronsulfat, Magnesiasulfat, Chlormagnesium, welche Substanzen auch die Ursache seines salzig- bitteren Geschmackes sind. Es ist als Trinkwasser ungesund oder als solches gar nicht verwendbar, selbst zu den meisten technischen Verwendungen ungeeignet. Der Gehalt an Salzen im wasserfreien Zustande erreicht 3—5 Proc. *Forchhammer* nimmt den mittleren Salzgehalt zu 3,43 Proc. an. Das spec. Gew. bewegt sich nach *Gay-Lussac* zwischen 1,0272 und 1,0297 und ist im Mittel 1,0287. Die Zusammensetzung des Salzes ist nach *Mulder* wenig abweichend. *Mulder* fand in 100 Th. des Verdampfungsrückstandes des Meerwassers

Chlornatrium	78,5	Brommagnesium	0,07
Chlormagnesium	9,4	Kalkcarbonat	0,004
Magnesiasulfat	6,4	Kieselsäure	0,19
Kalksulfat	4,4	Ammon	0,013
Chlorkalium	1,0		
		Summa	99,932

Ausser den angegebenen Stoffen findet man im Meerwasser Spuren Phosphorsäure, Arsenigsäure, Fluor, Baryt, Strontian, Eisen, Mangan, Blei, Silber (nach *Sarzeaud* 0,001 in 100 Liter), Lithium, Rubidium, Caesium, Thallium.

Regenwasser, Schneewasser, ist ein weiches Wasser, welches nur Bestandtheile und Beimengungen der Atmosphäre enthält. An anorganischen Substanzen, welche eine bewegte Luft als Staub mit sich führt, enthält das Regenwasser nur entfernte Spuren, zuweilen aber reichliche Mengen organischer Stoffe, theils in Lösung, theils in Gestalt kleiner vegetabilischer und animalischer Organismen, nach heissen Tagen und bei bewegter Luft mehr als in kalter Jahreszeit oder bei Windstille. Vorwiegend enthält das Regenwasser von den Bestandtheilen der Atmosphäre Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Ammon, Salpetersäure und Salpetrigsäure, die beiden letzteren besonders bei und nach Gewittern. Ein bestimmtes Verhältniss zwischen den Mengen des Ammons und der Salpetersäure findet nicht statt. Bald ist der eine, bald der andere dieser beiden Bestandtheile vorwiegend. Auch steht die Jahreszeit mit diesen Mengen in keiner Beziehung. In

100000 Theilen Regen- oder Schneewasser findet man 0,05—2,0 Th. Ammon, 0,1—2,0 Salpetersäure. Der zuerst fallende Regen wird gewöhnlich davon eine grössere Menge enthalten als der darauf folgende. Im Uebrigen sind die örtlichen Verhältnisse von ganz besonderem Einflusse auf den Gehalt des Regen- und Schneewassers. In der Nähe der Meeresküsten und bei Winden, welche über weite Meeresflächen streichen, findet man im Regenwasser auch die Salze des Meerwassers vertreten. *Robierre* fand im Regenwasser zu Nantes in 100000 Th. 0,5—2,6 Th. Chlornatrium; *Marchand* fand in 100000 Th. im zu Fécamp gesammelten Regenwasser z. B. 1,7 Th. Chlornatrium, 1,56 Th. Natronsulfat, 0,088 Th. Kalksulfat, 2,5 Th. organische Substanz. In der Nähe von Hüttenwerken, chemischen Fabriken lassen sich im Regenwasser oft Schwefligsäure, freie Salzsäure, Schwefelwasserstoffgas etc. nachweisen. Das Regenwasser in volkreichen Städten und Fabrikorten wird stets das am wenigsten reine sein.

Das von Zink-, Blei-, Kupfer-, Ziegeldächern herabfliessende Regenwasser wird Staub und Russ enthalten, welche auf diesen Dächern abgelagert sind, auch die Ausdünstungen und Dämpfe aufnehmen, welche sich in volkreichen und Fabrik-Orten auf diesen Dächern verdichtet haben. Ein solches Regenwasser, besonders das zuerst ablaufende, ist trübe oder schmutzig, etwas riechend und oft nicht frei von metallischen Substanzen.

Zufällige und seltene Beimischungen des Regenwassers sind Blüthenstaub einiger Gewächse, wie der Coniferen (Schwefelregen), mikroskopische Pflanzengebilde, zuweilen von rother Farbe (Blutregen*), Meteorstaub, Passatstaub**), etc.

Die Luft in einem Regenwasser von 11,4° C. fand *Baumert* zusammengesetzt z. B. aus 33,76 Vol. Proc. Sauerstoff, 64,47 Vol. Proc. Stickstoff und 1,77 Vol. Proc. Kohlensäure.

Das Regenwasser, wenn es einigermassen rein ist, ist trinkbar, nie aber ein gutes Trinkwasser. Kaltes Schneewasser erachtet man als ungesundes Trinkwasser.

Trinkwasser. Der Nachweis über die Brauchbarkeit eines Wassers als Trinkwasser für Menschen und Hausthiere ist eine häufige Aufgabe des Chemikers. Beim Quellwasser sind zu berücksichtigen: Brunnen, stehende oder laufende Quellen, Wasserleitungen, die Umgebungen der Brunnen und Quellen, der Boden und Formationen um und unter dem Wasserstande, die zeitweilige Witterung, kurz vorhergegangene Regen, Thauwetter. Bei Trieb- und Flusswasser sind die Wasserproben an verschiedenen Stellen des Wasserlaufes zu entnehmen, besonders dicht unterhalb und oberhalb eines bewohnten Ortes oder einer Fabrik.

---

*) Nach Regen entwickelt sich zuweilen die zu den Protococceen gehörende Alge Chlamydococcus pluvialis *A. Braun* in ungewöhnlicher Menge in Vertiefungen der Felsen und auf Steinen. Sie bildet mikroskopische kugelrunde Zellen mit rothem gekörnten Inhalte. Chlamydococcus nivalis *A. Braun* (Uredo nivalis) bildet die färbende Substanz des rothen Schnees. Diese Alge ist vielleicht von der vorgenannten kaum verschieden.

**) Er besteht entweder aus mikroskopisch kleinen rothbraunen, Krystallen ähnlichen Gebilden (Kieselpanzern, Phytolitharien) oder aus grauen, braunen oder schwärzlichen staubförmigen Pflanzenresten.

Zur **Füllung** der Wasserproben sind völlig reine oder gut gereinigte Flaschen (Weinflaschen) zu nehmen. Zur Analyse genügen 5 Liter des Wassers. Bei Einsendung der Wasserproben an den Chemiker sind folgende Punkte zur Mittheilung geeignet: a) Die Angabe, von wo das Wasser entnommen ist (aus Brunnen, Quellen, Teichen, Bächen, Flüssen), die Lage des Ortes der Wasserentnahme, der Name des Ortes oder Brunnens, die Zeit und das Datum der Füllung, die Art der Auskleidung des Brunnens und der Pumpenrohre, Beschaffenheit der Ufer des Sees und Flusses, eine nähere Bezeichnung und Beschreibung der nächsten Umgebung des Wasserreservoirs. — b) Ursprung der Quelle mit Rücksichtnahme auf die betreffenden Erd- und Gebirgsformationen. — c) Einfluss der Jahreszeit und der Witterung auf den Stand und die Beschaffenheit des Wassers. — d) Vermuthlicher oder wirklicher Zufluss von Wasser aus der Umgebung, ob derselbe stetig oder periodisch oder zufällig stattfindet oder unter welchen Umständen er stattfindet. — e) Die nähere oder entfernte Lage von Häusern, Werkstätten, Fabriken, Gasleitungen um das Wasserreservoir oder die Quelle, was in den Häusern, Werkstätten und Fabriken betrieben und gearbeitet wird, wie das Erdreich zwischen denselben und dem Wasserreservoir beschaffen ist, ob sandig, kiesig, lettig, wie die Lage desselben ist, ob vertieft, ob höher. — f) Angaben über Geschmack, Geruch und sonstige Beschaffenheit des Wassers vor längerer oder kürzerer Zeit. — Wenn der Chemiker die Füllung des Wassers selbst besorgt, so sei ihm die Erforschung vorstehender Punkte und die Einziehung von Erkundigungen in der Nachbarschaft des Wasserreservoirs empfohlen.

Für die Analyse des Trinkwassers lässt sich auch die hydrotimetrische Methode (vergl. Hydrotimetrie) benutzen.

Die Prüfung des Wassers in Betreff seiner Verwendbarkeit als Trinkwasser hat auf folgende hauptsächlichste und fast allgemein als richtig erkannte Punkte Bedacht zu nehmen:

1) **Ein gutes und gesundes Trinkwasser ist farblos, klar, geruchlos, von erfrischendem Geschmack.** Letzteren verdankt es einem geringen Gehalt an freier Kohlensäure und Luft bei einer gleichzeitigen Temperatur von 8—16° C.

Wasser, welches nicht durchsichtig oder trübe erscheint, riecht, gefärbt ist, fade oder unangenehm schmeckt, ist kein gesundes Trinkwasser. Destillirtes Wasser, Eis- und Schneewasser haben zwar alle die physikalischen Eigenschaften eines guten Trinkwassers, werden aber von Vielen nicht als gesundes Trinkwasser angesehen.

Trübes Wasser lässt einen Gehalt an thonigen und mergeligen Bestandtheilen vermuthen, welche sich darin in Suspension befinden. Eine in dicker Wasserschicht bemerkbare gelbliche oder bräunliche Farbe verdankt es entweder einem starken Gehalte an organischen Substanzen oder einem Eisensalzgehalte. Ein unangenehmer Geruch hat seinen Grund in der Anwesenheit von Schwefelwasserstoff (welcher aus der Einwirkung von faulenden organischen Substanzen auf Kalk- und Magnesiasulfat entstanden sein kann) oder von Sumpfgas (als Produkt der Fäulniss organischer Stoffe). Ein hepatischer Geschmack entsteht durch Schwefelwasserstoff, ein adstrin-

girender durch Eisen, ein bitterer durch Magnesiasalze, ein salziger durch Chlornatrium oder Chlorcalcium, ein erdiger durch Bicarbonate der Erden.

2) Ein gutes und gesundes Trinkwasser enthält an festen Bestandtheilen gelöst nicht über 0,5 Gm. im Liter, oder nicht über 50 Th. in 100000 Th. Das Trinkwasser ist um so besser, wenn sich dieser Gehalt an festen Stoffen auf mindestens die Hälfte reducirt.

Es kommen Trinkwässer vor, welche mehr als 50 Th. fester Stoffe in 100000 Th. enthalten, und dabei dennoch gut und gesund genannt werden müssen, wenn nähmlich die festen Stoffe hauptsächlich in Chlornatrium oder Natronsulfat bestehen. Das Abdampfen des Wassers geschieht am besten in einer Platinschale, 1—2° unter dem Kochpunkte des Wassers und unter öfterem Nachfüllen von vorgewärmten Wasser. Bei Ermangelung einer Platinschale nimmt man eine tarirte, innen gut glasirte Porcellanschale, so dass auf der Glasur die matten Salzkrusten leicht erkannt werden können. Die Austrocknung des Verdampfungsrückstandes geschieht durch mehrere Stunden bei einer Temperatur, welche 150° nicht übersteigt, aber nicht unter 120° herabgeht.

3) Ein gutes und gesundes Trinkwasser enthält keine oder doch nur geringe Mengen (Spuren) organischer Stoffe, niemals aber organisirte Körper.

Es ist ein seltener Fall, wo sich ein Trinkwasser von gelösten organischen Stoffen gänzlich frei erweist. Selbst ein völlig farbloses Wasser kann immer noch Spuren davon enthalten. Enthält das Wasser dagegen mikroskopische oder mit blossen Augen sichtbare organisirte Wesen (Monaden, Amoeben, Diatomaceen und andere Algenarten), so ist es auch ein schlechtes oder ungesundes Trinkwasser. Hierbei ist wohl zu beachten, dass diese Wesen in einem guten Trinkwasser entstehen können, wenn dieses mehrere Tage steht, selbst in dicht verkorkten Flaschen. Die Prüfung des Wassers mittelst des Mikroskops ist daher mit dem frisch gefüllten Wasser alsbald vorzunehmen.*)

Die Menge gelöster organischer Substanz, welche die Eigenschaft eines Wassers als gutes und gesundes Trinkwasser nicht beeinträchtigt, übersteigt 5 Th. in 100000 Th. Wasser nicht.

Der Verdampfungsrückstand eines reichlich organische Substanz enthaltenden Wassers ist nicht weisslichgrau oder gelblichweiss, sondern grau bis graubraun, angefeuchtet schwärzlich. Ein Wasser, welches einen solchen Verdampfungsrückstand giebt, ist als kein gutes, vielmehr als ein ungesundes Trinkwasser**) zu betrachten.

---

*) Mir ist ein Fall bekannt, wo ein Brunnen in einem Erdboden, welcher hauptsächlich aus Berliner Infusorienerde besteht, ein Wasser mit 12,3 Th. organischer Substanz in 100000 Th. giebt, welches von circa 60 Personen als Trinkwasser ohne allen Nachtheil seit Jahren benutzt wurde. Dieses Wasser gab mit Gerbsäurelösung in Zeit weniger Minuten einen starken Niederschlag. Zur Zeit einer Choleraepidemie kamen mehrere Erkrankungen unter jenen Personen vor, verhältnissmässig aber nicht mehr als in der Nachbarschaft bei Gebrauch des Wassers aus der Berliner Wasserleitung.

**) Bei Untersuchung des Wassers aus 4 Brunnen einer Stadt Thüringens, in

Die Bestimmung der organischen Substanz aus dem Glühverlust des Verdampfungsrückstandes ist nicht anwendbar, wenn das Wasser Nitrate, Nitrite, Ammonsalze, Magnesiacarbonat, Chlormagnesium enthält. Fehlen diese Substanzen oder sind dieselben nur in Spuren vorhanden, so sind die Resultate der Bestimmung ziemlich annähernde. Der Verdampfungsrückstand wird bei einer Hitze von circa 160⁰ vollständig ausgetrocknet, gewogen, mässig im offnen Tiegel geglüht, bis beim Erkalten keine kohlige Substanz mehr vorhanden ist, dann mit etwas Ammoncarbonatlösung angefeuchtet und bei 160⁰ wiederum ausgetrocknet und gewogen. Die Differenz entspricht annähernd der Menge organischer Substanz.

Weit genauere Resultate giebt die Bestimmung mit Kalihypermanganat, von welchem 1 Theil hinreicht 5 Theile organischer Substanz zu zersetzen oder zu oxydiren. Da Ammon und Salpetrigsäure Chamäleon ebenfalls desoxydiren, so sind diese häufigen Bestandtheile des Wassers nothwendig vorher zu entfernen. 500 CC. des zu prüfenden Wassers versetzt man in einer Porcellanschale an einem staubfreien Orte mit 5 CC. einer reinen Aetznatronlauge (breitet aus 1 Th. trocknem, aus Natrium bereitetem Natronhydrat, und 4 Th. dest. Wasser), von welcher man sich überzeugt hat, dass sie Chamäleonlösung nicht zersetzt, und kocht so lange, bis der dritte Theil des Volums des Wassers verdampft ist. Dann setzt man 50 CC. verd. Schwefelsäure (1 Säure, 5 Wasser) dazu, kocht wiederum, bis annähernd 250 CC. Flüssigkeit übrig sind. Auf diese Weise werden Ammon und Salpetrigsäure sicher entfernt. Der auf ungefähr bis zu 60⁰ C. abgekühlten Flüssigkeit setzt man 25 CC. einer Chamäleonlösung hinzu, deren Titre auf eine Oxalsäurelösung gestellt ist, welche im Liter 0,63 Gm. kryst. Oxalsäure enthält, so dass gleiche Volume Chamäleon und Oxalsäurelösung sich gegenseitig zersetzen.*) Nach Verlauf einer Viertelstunde versetzt man die auf 50—60⁰ C. warm erhaltene Flüssigkeit mit 25 CC. der $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäure und nach stattgefundener Entfärbung in 10 Minuten langen Pausen noch mit soviel Chamäleonlösung, bis eine schwache anhaltende Röthung eintritt. Was von der Chamäleonlösung über 25 CC. verbraucht wurde, diente zur Oxydation der organischen Substanz. Da der CC. der Chamäleonlösung 0,0003164 Kalihypermanganat enthält, so findet man die Menge der organischen Substanz in Grammen, wenn man 0,001582 mit der Anzahl

welcher Typhus grassirte, erwiesen sich drei als gute gesunde Trinkwässer, das vierte gab dagegen einen schwarzgrauen Verdampfungsrückstand und enthielt auch reichlich Ammon. Bei näherer Erkundigung stellte sich heraus, dass in dem Theile der Stadt, wo sich der Brunnen mit dem schlechten, an organischen Stoffen reichen Wasser befand, kaum ein Typhusfall vorgekommen war.

*) Zur Darstellung dieser Lösungen werden 10 CC. Normaloxalsäure zu 1 Liter verdünnt, also $^1/_{100}$-Normal- Oxalsäure dargestellt, andererseits aus 35 Gm. Kalihypermanganat mit Wasser, welches über etwas Kalihypermanganat destillirt ist, 1,1 Liter Lösung gemacht und letztere auf das Titre der $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäure gestellt. Man setzt zu 20 CC. der Oxalsäuerlösung einige CC. verd. Schwefelsäure, erwärmt bis zu 60—70⁰ C. und versetzt mit der Chamäleonlösung, so lange diese entfärbt wird und eine schwach röthliche Farbe das Ende der Reaction andeutet. Wurden dazu nur 19 CC. Chamäleonlösung verbraucht, so müssen 950 CC. derselben bis auf ein Liter weiter verdünnt werden.

der CC. Chamäleonlösung multiplicirt. *Trommsdorf* hält das Abdampfen oder Concentriren des Wassers bei Bestimmung der organischen Substanz mit Chamäleon für nicht gerathen,*) weil manche Wässer nach der Concentration durch Verdampfen eine geringere Chamäleonmenge in Anspruch nehmen. Die Ursache dieser Erscheinung ist natürlich der Gehalt des Wassers an Ammon, welches zum grössten Theile oder ganz beim Kochen des Wassers verloren geht. Bei ammonfreiem Wasser verbrauchte ich immer nur dieselbe Chamäleonmenge vor und nach der Concentration.

Nach *H. Trommsdorff*'s Verfahren zur Bestimmung der organischen Substanz werden 100 CC. des zu prüfenden Wassers in einem Kochkolben von circa 300 CC. Capacität mit 0,5 CC. Natronlauge (1 Aetznatron aus Natrium bereitet und 2 Wasser) und 10 CC. Chamäleonlösung, welche auf das Titre einer $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäure gestellt ist (vergl. Anmerkg. auf S. 72) zehn Minuten gekocht, nach dem Abkühlen bis auf 60—50° C. mit 5 CC. verd. Schwefelsäure (aus 1 Vol. conc. Schwefelsäure und 3 Vol. dest. Wasser gemischt), dann mit 10 CC. $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäure versetzt und nach stattgefundener Entfärbung unter vorsichtigem Umschütteln und in Pausen und tropfenweise mit der Chamäleonlösung bis zu einer bleibenden schwachen Röthung gemischt. Die Differenz zwischen der Zahl der CC. Oxalsäure und Chamäleonlösung entspricht der organischen Substanz. Da auch hier der CC. Chamäleonlösung 0,0003164 Kalihypermanganat enthält, so entspricht 1CC. dieser Lösung ($5 \times 0,0003164 =$) 0,001582 Gm. organischer Substanz.

Hat man sich durch die *Bohlig*'sche Probe von der Abwesenheit des Ammons im Wasser überzeugt, so ist die Anwendung der *Wood*'schen Methode zur Bestimmung der organischen Stoffe stets ausreichend, da die Salpetrigsäure das Wasser meist nur in unbedeutenden Spuren begleitet. Nach *Wood* versetzt man in einer Porzellanschale 1 Liter des Wassers mit 2 CC. conc. Schwefelsäure, erwärmt bis auf 60° und setzt dann eine Chamäleonlösung von bestimmtem Gehalt (1 Gm. Kalihypermanganat im Liter) allmählig so lange hinzu, bis eine zuletzt entstehende rothe Färbung des Wassers nach Verlauf einer halben Stunde nicht verschwunden ist. Da der CC. Chamäleonlösung 0,001 Gm. Kalihypermanganat enthält, so hat man die Zahl der CC. dieser Lösung nur mit 5 zu multipliciren, um die Menge der organischen Substanz in Milligramme ausgedrückt zu verfahren.

4) Die Summe der Mengen Kalkerde und Magnesia in einem guten und gesunden Trinkwasser ist stets geringer, als 20 Th. Kalkerde in 100000 Th. Wasser, oder als 0,2 Gm. Kalkerde im Liter Wasser aequivalent sind.

Ein Trinkwasser, welches mehr als 20 Th. Kalkerde in 100000 Th. enthält, ist bei längerem Gebrauch der Gesundheit nachtheilig, und besteht dieser Gehalt zum grösseren Theile aus Kalksulfat, so erzeugt das Wasser besonders bei denen, welche nicht daran gewöhnt sind, kolikartige Erkrankungen, bei längerem Genuss andauernde Digestionsstörungen, welche bei gleichzeitigem reichlichem Gehalt des Wassers an organischen Stoffen

*) Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers, von Dr. *Hugo Trommsdorff*, in *Fresenius*' Zeitsch. f. anal. Chemie, 1869, S. 330.

die Grundlage zu gastrischen und typhösen Leiden bilden können. Ein Quellwasser, welches mehr denn 10 Th. Erdbasen in 100000 Th. enthält, entspringt einem dolomitischen oder kreide- oder mergelhaltigen Boden.

Zur Bestimmung der beiden Erden säuert man 1—2 Liter des Wassers mit Salzsäure an, dampft behufs Abscheidung etwaiger Kieselsäure zur Trockne ein, löst den Rückstand mit kaltem salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt, fällt im Filtrat die Kalkerde mittelst Ammonoxalats, sammelt nach Verlauf von $^3/_4$ Stunden das Kalkoxalat, übersättigt das Filtrat mit Ammon und fällt die Magnesia mittelst Ammonphosphats. Das weitere Verfahren ist Bd. I, S. 106 und 133 angegeben. Man kann auch das gesammelte Kalkoxalat volummetrisch bestimmen, indem man es mit stark verdünnter Schwefelsäure löst, bis auf circa 50° C. erwärmt und die Oxalsäure mit Chamäleonlösung titrirt (Bd. I, S. 28).

5) Die fixen Alkalien betragen in einem guten und gesunden Trinkwasser höchstens den 5ten Theil des Verdampfungsrückstandes, der Ammongehalt höchstens 5 Th, in 100000 Th. Wasser.

Ein entsprechend grösserer Gehalt an Alkali-, besonders Natrongehalt macht ein sonst gutes Trinkwasser gerade nicht zu einem schlechten, und es kann ein solches Wasser Jahre hindurch ohne merkliche Gesundheitsstörungen hervorzurufen als Trinkwasser genossen werden, wofern die Alkalimetalle darin nur als Chloride und Sulfate und organische Substanz nur in geringer Menge vertreten sind. In vorwiegender Menge als Nitrate würden die Alkalien das Wasser zu einem gesundheitsschädlichen Trinkwasser machen. Ein Ammongehalt über 5 Th. in 100000 Th. Wasser giebt diesem einen urinösen oder widrigen Geschmack, jedoch wird das Wasser bei geringem Gehalt an organischen Stoffen selbst durch einen etwas grösseren Ammongehalt keineswegs ein gesundheitsschädliches. Wenn ein Brunnenwasser eine Vermehrung seines Alkaligehaltes, besonders Ammongehaltes, erfährt, so liegt darin auch gewöhnlich eine Anzeige, dass in den Brunnen Wässer eindringen oder eingedrungen sind, welche reich an organischen Stoffen sind, aus Düngergruben, Viehställen, humusreichem Boden, Infusorienboden etc. kommen oder gekommen sind. Mit dem Alkaligehalt wird daher auch stets der Gehalt an organischen Stoffen wachsen, und in diesem Falle das Trinkwasser zu einem gesundheitsschädlichen werden welches endemische Krankheiten veranlassen kann.

Die Erkennung des Ammons im Wasser lässt sich leicht durch die *Bohlig*'sche Probe (Bd. I, S. 85) bewerkstelligen, welche auch die Anwesenheit des Ammons als Carbonat oder gebunden an eine stärkere Säure unterscheiden lässt. Ist das Wasser trübe oder gefärbt, so destillirt man einen Theil des mit wenig Natroncarbonat vesetzten Wassers aus einer Glasretorte unter lebhaftem Kochen und prüft das Destillat auf Ammon. Zur quantitativen Bestimmung des Ammons versetzt man 2 Liter des Wassers bis zur sauren Reaction mit verd. Salzsäure und verdampft in einer Retorte bis auf ungefähr 500 CC., setzt in den Tubus der Retorte eine Bürette mit Aetzalkalilösung, giebt der Retorte eine Vorlage, welche etwas starkverdünnte Salzsäure enthält und verbindet die Vorlage mit einem

U-förmigen Rohr, welches mit stark verd. Salzsäure abgeschlossen ist. Durch einfliessende Alkalilösung und Destillation treibt man das Ammon in die Vorlage, und bestimmt das darin erzeugte Chlorammonium mittelst Platinchlorids (Bd. I, S. 86). — Oder man versetzt 2 Liter des Wassers mit einer genügenden Menge Salzsäure, trocknet ein und bestimmt in dem Rückstande das Ammon als Stickstoff nach der *Knop*'schen Methode (Bd. I, S. 87 und 88). —

Colorimetrische Bestimmung des Ammons. *Miller* benutzt hierzu das *Nessler*'sche Reagens, dargestellt nach *Hadow*'s Vorschrift, nach welcher man aus 20 Gm. Sublimat eine concentrirte wässrige Lösung macht und diese so lange allmählig zu einer Lösung von 50 Gm. Jodkalium in 200 CC. Wasser setzt, bis das ausscheidende Queksilberjodid aufhört sich wieder zu lösen. Diese Kaliumquecksilberjodidlösung wird dann mit einer Lösung von 120 Gm. trocknem Kalihydrat in 120 CC. Wasser gemischt, das Ganze bis zum Liter mit Wasser verdünnt, zum Absetzen bei Seite gestellt und zum Gebrauch decanthirt. *Miller* theilt nun das 250 CC. betragende Destillat (aus 1 Liter des zu untersuchenden Wassers und 25 CC. Barytwasser) in 2 gleiche Theile, prüft den einen Theil mit einigen Tropfen *Nessler*'schem Reagens auf Ammon und bestimmt dasselbe, wenn es vorhanden ist, colorimetrisch. Er stellt sich eine Normalammonsalzlösung aus 0.317 Gm. Salmiak zu 1 Liter verdünnt dar, von welcher 1 CC. 0,0001 Gm. Ammon (H^3N) entspricht. Dann nimmt er 2 gleich grosse hohe Bechergläser, giebt in das eine 2,5 CC. der vorerwähnten Salmiaklösung, verdünnt selbe bis auf 125 CC. mit Wasser und setzt dann 3 CC. des *Nessler*'schen Reagens dazu. In das andere Becherglas giebt er 125 CC. des Wasserdestillats und ebenfalls 3 CC. des *Nessler*'schen Reagens. Durch Vergleichung der Farbenintensität beider Flüssigkeiten schliesst er auf die Menge des im zweiten Becherglase vorhandenen Ammons. Gesetzt es wären beide Flüssigkeiten gleich stark gefärbt, so multiplicirt er die CC. Zahl der Salmiaklösung mit 2, um die in 1 Liter Wasser enthaltene Ammonmenge in Zehntelmilligramm ausgedrückt zu erfahren. Wäre die Flüssigkeit im 2t. Becherglase bedeutend intensiver gefärbt, so versucht man durch Gegenproben mit 3—4 CC. Salmiaklösung eine gleiche Farbenintensität zu erzeugen, oder man lässt die Salmiaklösung aus einer graduirten Pipette in das Vergleichsglas fliessen, bis darin dieselbe Farbenintensität der Flüssigkeit im zweiten Glase erreicht ist und bestimmt die Menge CC. der Salmiaklösung. Man beobachtet die Flüssigkeiten schräg von oben gegen eine weisse Papierfläche. — *Frankland* und *Armstrong* wenden das *Miller*'sche Verfahren, jedoch ohne Anwendung des Destillats, direct auf das Wasser an, indem sie dem Wasser zuerst etwas Chlorcaliumlösung, hierauf einen Ueberschuss Natroncarbonat zusetzen. Das abscheidende Kalkcarbonat reisst den etwaigen Farbstoff des Wassers nieder. — *H. Trommsdorf* mischt unter heftigem Schütteln in einem hohen Cylinderglase 150 CC. des zu prüfenden Wassers mit 1 CC. Natroncarbonatlösung (1 Natroncarbonat und 2 Wasser) und 0,5 CC. Aetznatronlauge (1 Aetznatron und 2 Wasser) und stellt zum Absetzen bei Seite. Nach einigen Stunden werden 100 CC. decanthirt, nöthigenfalls durch Papier, aus welchem ein adhärirender Am-

mongehalt mit ammonfreiem Wasser weggewaschen ist, filtrirt, in ein cylindrisches Glas gegeben, in welchem sie eine 15—20 Centim. hohe Schicht bilden, und mit 1 CC. des *Nessler*'schen Reagens versetzt. In einem zweiten gleich grossen Glase wird 1 CC. der vorhin angegebenen Salmiaklösung bis auf 100 CC. verdünnt und mit 1 CC. des Reagens versetzt. Im Uebrigen ist das Verfahren dasselbe, wie vorher von *Miller's* und *Frankland's* Verfahren angegeben ist. Nur im Falle, dass der Ammongehalt des Wassers mehr beträgt, als 3 CC. der Salmiaklösung entspricht, so muss das Wasser mit ammonfreiem Wasser verdünnt werden.

Die Bestimmung des Kalis und Natrons kann in dem Filtrat geschehen, welches man nach der Ausfällung der Kalkerde und Magnesia (oben unter 4, S. 74) gesammelt hat. Man verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand, nimmt ihn mit Wasser auf, fällt aus der Lösung Phosphorsäure und Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschuss Bleinitratlösung, aus dem Filtrat einen Ueberschuss Blei durch Ammon und dampft das nunmehrige Filtrat nach Uebersättigung mit Salzsäure zur Trockne ein, befeuchtet nochmals mit Salzsäure, trocknet wieder ein, glüht schwach, wägt und bestimmt das Kalis nach Bd. I, S. 42 sub. 1. Die specielle Bestimmung des Kalis neben Natron ist bei der Prüfung eines Trinkwassers ohne Werth. Es genügt die Bestimmung der Summe beider Alkalien. Meist wird nur Natron vorhanden, Kali höchstens in Spuren vertreten sein.

Hier schliesst sich die Bestimmung der Säuren und Salzbilder an, um zu erforschen welche Salze im Wasser vorliegen, denn grosse Mengen Kalksulfat und Nitrate sind Substanzen, welche den Werth eines Trinkwassers herabsetzen.

Bestimmung der Kohlensäure. Ein freie Kohlensäure enthaltendes Wasser wird durch Zusatz von wenig Kalkwasser getrübt. Die Bestimmung der freien (oder halbgebundenen) Kohlensäure ist bei Prüfung eines Trinkwassers nicht gefordert, kann aber mit der Bestimmung der an Basen gebundenen Kohlensäure verbunden werden, indem man 1 Liter Wasser in einem Glaskolben eine halbe Stunde kochend erhält und die entwikelte Luftart und das Destillirende in eine Barythydratlösung leitet. Lässt man nach dieser Operation verdünnte Schwefelsäure zu dem Rückstande im Kolben fliessen, um die Monocarbonate zu zersetzen, und leitet die freigemachte Kohlensäure unter $^1/_2$stündiger Kochung in eine andere Portion Barytwasser, so sammelt man die gebundene Kohlensäure als Barytcarbonat. Es lässt sich auch das Verfahren anwenden, welches unter Mineralwässer (S. 56 etc.) angegeben ist.

Kieselsäure lässt sich bei Bestimmung der Erden (S. 74) abscheiden und wägen. Sie ist im Brunnenwasser meist nur in Spuren vorhanden und ihre Bestimmung daher ohne Werth.

Phosphorsäure ist meist nur in unbedeutenden Spuren im Wasser vorhanden, daher hat auch ihre Bestimmung keinen Zweck. Um sie nachzuweisen macht man das Wasser mit Salpetersäure stark sauer, versetzt mit Ammonmolybdänat und erhitzt bis zum Kochen. (vergl. Bd. I, S. 516).

Schwefelsäure fällt man durch Chlorbaryum aus, welches man

zu 1—2 Liter des mit Salzsäure sauer gemachten und erwärmten Wassers setzt. Ihre Bestimmung auf hydrotimetrischem Wege siehe unter Hydrotimetrie. Ist der Verdampfungsrückstand eines Trinkwassers ein sehr geringer z. B. unter 50 Th. bei 100000 Th. Wasser, so bietet die Wägung der Schwefelsäure für die Beurtheilung des Wassers keine Anhaltspunkte. In den meisten Fällen wird die Menge der Schwefelsäure in 100000 Th. Wasser 0,2—5,0 Th. betragen. Geht der Gehalt über 7,5 Th. hinaus, so ist das Wasser bei starkem Kalkgehalt kein gesundes Trinkwasser.

Salpetersäure und Salpetrigsäure. Um die Gegenwart der einen oder der anderen Säure zu erkennen, macht man 1 Liter des Wassers mit Natroncarbonat alkalisch, dampft auf ein geringes Volum ein (theils zur Entfernung allen Ammons, theils behufs Concentration des Wassers) und bedient sich einiger der Methoden, welche Bd. I, S. 532 sub. 3, 5, 6 und 7 angegeben sind. Salpetrigsäure wird in dem unveränderten Wasser, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff oder Kalichromat, bei Abwesenheit von Ammon und organischen Stoffen auch durch Kalihypermanganat nachgewiesen (vergl. Bd. I, S. 539). Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure empfiehlt sich das etwas umständliche *Harcourt*'sche Verfahren (Bd. I, S. 534 und 535), für die der Salpetrigsäure die Behandlung mit Bleihyperoxyd, Bd. I, S. 529. Für Salpetersäurebestimmung hat Professor *Marx* in Stuttgart ein bequemes Verfahren angegeben. Nach demselben versetzt man in einem Kochkolben von circa 250 CC. Capacität 50 CC. des zu prüfenden Wassers, dessen Salpetersäuregehalt jedoch nicht 0,006 Gm. überschreiten darf, allmählig unter Bewegung des Kolbens mit 100 CC. conc. reiner Schwefelsäure. Der durch die Mischung heiss gewordene und auf 99—100° heiss gehaltenen Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette unter Umrühren eine titrirte schwefelsaure Indigolösung*) hinzu, so lange gelbe Färbung stattfindet. Das Ende der Reaction zeigt eine grüne Färbung der Flüssigkeit an. Durch Uebung wird diese Methode handgerecht. Man macht 2—3 Proben damit und nimmt aus dem Resultat das Mittel. Bequem und sicher geschieht die Bestimmung der Salpetersäure durch Goldblech, welches aber aus chemisch reinem Golde bestehen muss**). Man dampft 2 Liter des mit Natroncarbonat schwach alkalisch gemachten Wassers bis auf 300—250 CC. ein, giebt diesen Rest in eine entsprechend grosse Flasche, dazu ein vorher gewogenes, 3—4 Quadrat-Centim. grosses, dünnes Goldblech, dann 3 CC. verdünnter Schwefelsäure, und 6 CC. 25proc. chlorfreier Salzsäure, verschliesst die Flasche locker mit einem Glasstopfen und stellt sie an einen schattigen Ort, dessen Temperatur circa 50° C. beträgt, 24—30 Stunden bei Seite, während welcher Zeit man alle 1—2 Stunden sanft

---

*) Da ein Salpetersäuregehalt der meisten Brunnenwässer im Liter höchstens 0,005 Gm. beträgt, so ist die Indigolösung (Bd. I, S. 36) auf das Titre einer Lösung von 0,187 Gm. scharfgetrockneten Kalisalpeters im Zehntelliter (100 CC.) zu stellen. Jeder CC. dieser Salpeterlösung enthält 0,001 Gm. anhydrische Salpetersäure. Die Indigolösung verdünnt man in der Weise dass 2 oder 4 CC. genau 1 CC. der Salpeterlösung entsprechen.

**) Man muss sich selbst Gold metallisch ausfällen und dasselbe vom Goldarbeiter eigens umschmelzen und zu Blech auswalzen lassen.

agitirt. Hierauf nimmt man das Goldblech aus der Flüssigkeit heraus, wäscht es mit Wasser ab, trocknet es und wägt. Sein Gewichtsverlust mit 0,274112 multiplicirt ergiebt die Menge der vorhanden gewesenen Salpetersäure. Enthält das Wasser auch Jod- und Brommetalle, so ist dieses Verfahren der Bestimmung nicht anwendbar. Spuren Nitrit irritiren das Resultat nicht, bei mehr als Spuren Nitrit ist die Methode unzuverlässig.

Der Salpetersäuregehalt in den guten Trinkwässern bewegt sich in 100000 Theilen Wasser meist zwischen 0,0005 und 0,5 Th. Geht der Gehalt über 0,55 Th. hinaus, so macht er das Wasser zu einem gesundheitsschädlichen Trinkwasser. Ein grosser Salpetersäuregehalt ist auch gewöhnlich von einer grösseren Menge organischer Stoffe begleitet. Er deutet dann darauf hin, dass der Brunnen dem Zuflusse eines Grundwassers innerhalb vieler Düngerstätten und Viehställe ausgesetzt ist. In manchen Quellwässern fehlt Salpetersäure gänzlich.

Chlor bestimmt man in bekannter Weisse mittelst Silbernitrats. In den allermeisten Fällen lässt sich die maassanalytische Methode (Bd. I, S. 549 sub. 2) anwenden. Die Bestimmung des Chlors ist für die Begutachtung des Trinkwassers ohne Werth, wenn der Verdampfungsrückstand nicht 50 Th. von 100000 Th. Wasser übersteigt. In den meisten Fällen wird in 100000 Th. Trinkwasser der Chlorgehalt 0,25—1,0 betragen.

6) In dem Wasser eines Brunnens oder einer Quelle, welches als Trinkwasser dient, darf die Menge der gelösten Stoffe in den verschiedenen Jahreszeiten und bei verschiedenen Witterungsverhältnissen nur unbedeutenden Schwankungen unterliegen. Brunnen oder Quelle müssen diejenige Lage oder Fassung haben, dass sich in dieselben weder Jauche der Düngergruben und Kloaken, noch der Inhalt von Rinnsteinen oder Kloakenleitungen oder flüssige Abfälle der Fabriken, Gerbereien, Schlachthäuser etc. ergiessen können.

Die Schwankungen der Bestandtheile eines Trinkwassers sollen innerhalb enger Grenzen liegen, der Gehalt an gelösten Stoffen soll eben das höchste Maass, welches zulässig ist, hierbei nicht oder doch nur auf wenige Tage überschreiten. So wichtig diese Anforderung ist, so wenig findet sie ihre Realisirung, da im Allgemeinen bei Anlage von Rinnsteinen, Kloaken, Düngergruben auf die Nähe der Brunnen keine Rücksicht genommen wird. Unter 100 Brunnen findet man sicher 80, welche den Folgen starker Regengüsse und den Infiltrationen unreiner Flüssigkeit nach dem Regen ausgesetzt sind. Die Güte eines Trinkwassers aus Brunnen und Quellen lässt sich daher nur begutachten, wenn in kalter und in warmer Jahreszeit, so wie ein Tag nach einem starken Regen oder während des Schmelzens des Winterschnees je eine Analyse des Wassers ausgeführt ist.

Durch die Abfälle der Fabriken können abnorme Stoffe in das Wasser gelangen und man hat Fälle beobachtet, ow Brunnenwasser dadurch kupferhaltig und arsenhaltig gewordensind. Bei der Prüfung der Wässer ist daher auf solche fremdartige Stoffe Rücksicht zu nehmen.

Die Güte eines Trinkwassers ergiebt sich also, wenn sein Gehalt folgende Grenzen nicht überschreitet:

in 100000 Th. Wasser	50,0 Th. fester Verdampfungsrückstand 5,0 — organische Substanz 20,0 — Gesammtkalk 5,0 — Ammon 5,0 — Schwefelsäure 0,5 — Salpetersäure

Prüfung des Trinkwassers durch den Nichtchemiker. Um ein einiger Maassen befriedigendes Urtheil über die Brauchbarkeit eines Wassers als Trinkwasser zu gewinnen, ohne Anwendung der chemischen Prüfungsmethoden, beachte man folgende Punkte. — *a*) Das Trinkwasser muss farblos, klar, geruch- und geschmacklos sein. — *b*) Man bringt in einem niedrigen blanken kupfernen Kasserol (oder einem gläsernen Kochkolben) circa 1 Liter des Wassers ins Kochen und erhält es genau vom Punkt des ersten Aufwallens 5 Minuten darin. Trübt es sich nun vom Feuer genommen so, dass der Glanz des Bodens des Kasserols durch die Wasserschicht nicht zu erkennen ist, so enthält das Wasser eine zu grosse Menge Kalkcarbonat gelöst und es ist kein gutes Trinkwasser. — *c*) Ein Trinkglas wird mit dem Wasser gefüllt und dieses mit 1 Esslöffel voll klarer Tanninlösung*) versetzt. Wenn in Zeit von fünf Stunden keine Trübung entsteht, so ist das Wasser als Trinkwasser gut. Dieses ist gesundheitsschädlich, wenn es sich in fünf Minuten oder innerhalb der ersten Stunde trübt. Tritt die Trübung im Verlauf der zweiten Stunde ein, so ist das Wasser als Trinkwasser gerade nicht zu empfehlen.

Wasser zu ökonomischen, gewerblichen und technischen Zwecken. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass ein Wasser, welches sich als gutes und gesundes Trinkwasser ausweist, auch für ökonomische, gewerbliche und technische Zwecke verwendbar ist. Im speciellen Falle wird hier ein weiches gefordert, während dort ein hartes Wasser zulässig ist, dennoch wird das weiche Wasser in den allermeisten Fällen auch stets das geeignete sein.

Die Beurtheilung, ob ein Wasser ein hartes oder weiches ist, ob es für diesen oder jenen Zweck sich passend erweist, wird vom Chemiker durch die hydrotimetrische Prüfungsmethode (vergl. **Hidrotimetrie**) ermittelt.

Es ist ein Wasser

		Härtegraden		
		franz.	deutsch	engl.
weich	bei	4—7	2—4	$2^3/_4$—5
etwas hart	„	8—13	$4^1/_2$—7	$5^1/_2$—9
hart	„	14—18	8—10	10—$12^1/_2$
sehr hart	„	19—22	$10^1/_2$—12	13—$15^1/_2$

*) Tannin oder Galläpfelgerbsäure (in jeder Apotheke zu erlangen) 1 Th. in 4 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist gelöst. Die Lösung muss klar sein. Sie hält sich Jahre hindurch in gut verkorkten Flaschen unverändert. Zur Desinfection des Trinkwassers bei Choleraepidemien giebt man davon 15—20 Tropfen in ein Trinkglas Wasser, lässt einige Minuten stehen, um dann erst zu trinken.

Zum Waschen mit Seife eignet sich nur ein weiches Wasser, weil die Erdsalze die Seife zersetzen und die Kalk- und Magnesiaseife den Zweck der Seife nicht erfüllen. Jeder Härtegrad (franz.) des Wassers zersetzt bei Anwendung eines Liters Wassers 0,1 Gm. Seife. Ein Liter Wasser von 10^{oh} wird also (10×0,1=) 1 Gm. trockendste Seife, ein Liter Wasser von 18^{oh} 1,8 Gm. trockendste oder circa 2,5 Gm. nicht ausgetrocknete Seife nutzlos machen. Das Wasser zu weisser Wäsche soll nicht nur weich, es muss auch frei von Eisen sein, denn bei Anwendung von hartem Wasser hängen sich die sich bildenden unlöslichen Seifen der Erden und des Eisens fest an die Zeugfaser an und bedingen den widrigen Geruch gelegener Wäsche; die Eisenseife ist auch Ursache der gelblichen Farbe der Weisswäsche. Papierfabrikanten und Färber fordern meist weiches und eisenfreies Wasser, der Brauer fordert bald ein möglichst gypsreiches, bald ein gypsfreies und weiches für den Brauakt, ein möglichst kalkcarbonatfreies für das Anfeuchten beim Malzen. Fast alle Nahrungsmittel, welche eine Kochung in Wasser zu ihrer Zubereitung bedürfen, werden in weichem Wasser weicher und in kürzerer Zeit weich als im harten, und die troknen Hülsenfrüchte werden nur durch Kochung in weichem Wasser weich und geniessbar. Selbst Thee und Kaffee entzieht der Kalk einen Theil des Gerbstoffes und beide geben daher mit hartem Wasser weniger kräftig schmeckende Getränke als mit weichem Wasser behandelt. Ein eisenhaltiges Wasser macht beide Getränke ebenfalls minder schmackhaft. — Zum Nachweis des Eisens, welches nur in unbedeutenden Spuren in dem Quell- und Brunnen-, noch weniger im fliessenden Wasser vorzukommen pflegt, versetzt man ein Trinkglas Wasser mit 15 Tropfen verd. Schwefelsäure, 1 Gm. kryst. Natronacetat und einigen CC. Tanninlösung (siehe Anmerkg. S. 79) und lässt das Glas bedeckt 2 Tage an einem schattigen Orte stehen. Bei so unbedeutenden Eisenspuren, welche selbst der Weisswäsche nicht nachtheilig sind, hat sich das Wasser nach Verlauf von $1^1/_2$ Tagen noch nicht schwach gelblichgrau gefärbt. Eine mehr oder weniger grauviolette Färbung, welche schon innerhalb eines Tages eintritt, zeigt grössere Spuren Eisen an und das betreffende Wasser ist eisenhaltig zu nennen, unbrauchbar für Weisswäsche und mehrere Fälle der Färberei. — Der Nachweis des gelösten Kalkcarbonats gelingt mit Campecheholztinktur, denn einige Tropfen dem Wasser beigemischt, erzeugen im Verlaufe mehrerer Minuten eine violette Farbenreaction — Eine volksthümliche Methode, das Wasser auf Weichheit oder Härte zu prüfen besteht darin, dass man in ein fingerweites Reagirglas circa 25 CC. Wasser und dazu 1 CC. der Tanninlösung (siehe oben die Anmerk. S. 79) setzt. Die Mischung färbt sich etwas braungelblich und ist klar. Hat sich im Verlauf $^1/_4$ Stunde kein grauvioletter Farbenschimmer, welcher starke Eisenspuren andeuten würde, eingestellt, so mischt man $1-1^1/_2$ CC. Salmiakgeist hinzu. Ist das Wasser weich, so wird es zwar gesättigter in der Färbung, es bleibt jedoch eine ganze Stunde klar und durchsichtig, ist es aber hartes Wasser, so findet alsbald eine Ausscheidung kleiner Flöckchen statt, welche sich innerhalb einer Stunde suspendirt erhalten.

Von grösstem Werthe für die Industrie ist ein Wasser, welches in

den Dampfkesseln keinen Kesselstein absetzt, oder doch nur nach vielen Monaten einen unbedeutenden Beleg des Kesselbodens verursacht. Ein solches Wasser ist nur das weiche, denn jedes hartes Wasser erzeugt, je nach dem Grade seiner Härte, in den Dampfkesseln, welche damit gespeist werden, eine dünnere oder dickere Kesselsteinschicht, und das sehr harte Wasser, welches gelöste Silicate oder suspendirte thonige und sandige Stoffe enthält, sicher am schnellsten und die dickste Schicht Kesselstein. Dieser ist in den häufigsten Fällen weniger hart und fest, wenn im Wasser Kalkcarbonat stark vorwaltet und der Kalksulfatgehalt sehr gering ist, ja es kann ein solches Wasser, wenn es gleichzeitig Kochsalz enthält und von gelöstem Silicat frei ist, unfähig sein, festen Kesselstein zu bilden, so dass es nur einen Kesselschlamm absetzt. Der Kesselstein ist dagegen gewöhnlich sehr hart, wenn das Kalksulfat vorwaltet. Diese Angaben über die Ursachen der Consistenz des Kesselsteins bieten übrigens wenig Zuverlässiges. Die Structur und Farbe des Kesselsteines ist eine sehr verschiedene, denn man trifft ihn an: erdig, grobkörnig im Bruch, blätterig, faserig, krystallinisch, kleinblasig, weiss, gelblich, bräunlich, grau, graubraun, braun bis schwarz. Manche Kesselsteine fühlen sich fettig an, enthalten auch oft viel Fett und Harz.

Ein specifisches Mittel die Bildung des Kesselsteines zu verhüten oder zurückzuhalten giebt es nicht, und von den vielen angerühmten Universal-Anti-Kesselsteinmitteln mag das eine für dieses oder jenes Wasser sich eignen, nicht aber für alle Wässer. Die Mittel gegen Kesselsteinbildung sind entweder chemische oder mechanische oder sogenannte physikalische. Chemische Mittel sind Soda, Salmiak, Chlorbaryum mit und ohne Salzsäure, mechanische sind Gerbstoffsubstanzen wie Catechu, Eichenrinde, Eichenrindenextrakt, ferner Schleim- oder Zuckersubstanzen wie Dextrin, Stärkesyrup, Kartoffeln, Sägespäne, endlich auch Thon, Harz, Pech. Von den sogenannten physikalischen Mitteln ist das vornehmlichste das Bereiben und Bestreichen der Kesselwand mit Fettsubstanz, Paraffinöl.

Bei mässig gyps- oder kalksulfathaltigem Wasser ist vor allem Natroncarbonat geeignet, bei stark gypshaltigem Wasser giebt man dem Natroncarbonat noch $^1/_4$ Aequivalent Kochsalz zu. Die Natroncarbonatmenge muss aequivalent dem Gypsgehalte des Wassers sein. Sie kann leicht aus der bleibenden Härte des Wassers berechnet werden. Je 1° der bleibenden Härte (franz.) erfordert für 100000 Th. Wasser 3,4 Th. trocknes Natroncarbonat (NaO,CO^2), je ein deutscher Härtegrad für 100000 Th. Wasser 1,9 dieses Natroncarbonats. Die Menge calcinirter Soda ist je nach ihrem Procentgehalt auf trocknes Natroncarbonat zu berechnen.

Ein anderes empfehlenswerthes Mittel ist Chlorbaryum, welches sich mit Gyps zu Chlorcalcium und Barytsulfat umsetzt, welches letztere einen Schlamm bildet, der alle 1—2 Wochen aus dem Kessel abgeblasen werden muss. Enthält das Wasser zugleich reichlich Kalkcarbonat, so setzt man neben Chlorbaryum noch so viel Salzsäure hinzu, dass die Kalkcarbonatmenge beinahe, also nicht ganz, neutralisirt wird. Die nöthige Chlorbaryummenge richtet sich nach dem Schwefelsäuregehalt des Wassers. Enthält

dieses in 100000 Th. 1 Th. wasserfreie Schwefelsäure, so sind 2,6 Th. wasserfreies Chlorbaryum oder 3,0 Th. krystallisirtes Salz erforderlich. Lässt sich die Menge Wasser, welche zur Speisung des Kessels verbraucht wird, nicht bestimmen, so ist durch eine tägliche Prüfung des Kesselinhaltes ein Ueberschuss Chlorbaryum zu constatiren. Chlorbaryum wird in conc. Lösung in den Kessel eingebracht. Es ist ein giftiges Salz.

Die schleimigen und gerbstoffhaltigen Mittel haben das Unangenehme, das kochende Wasser steigend zu machen. Auf 2 Pferdekräfte eines Kessels rechnet man pro Tag 15—20 Gm. Catechu.

Apparate zur Verhinderung des Kesselsteins und sogenannte Antiincrustatoren findet man in *Dingler's* polyt. Journ. beschrieben.

Hydrotimetrie. Härtebestimmung des Wassers. Mit Hydrotimetrie bezeichnet man eine analytische Methode, die Güte des Wassers zu erforschen, namentlich den Gehalt des Wassers an Kalkerde und Magnesia zu bestimmen. Die Methode wurde von *Clark* zuerst und zwar in England und von *Boutron* und *Boudet* in Frankreich eingeführt, welche beiden letzteren die für die Methode angewendete Bürette mit dem Namen Hydrotimeter belegten. In Deutschland haben mehrere Chemiker, besonders *H. Trommsdorf* durch seine Statistik des Wassers, die Hydrotimetrie bekannter gemacht.

Der Gehalt an Kalk und Magnesia macht das Wasser hart; je grösser dieser Gehalt, um so härter das Wasser. Die Bestimmung des Härtemaasses aus dem Gesammt-Magnesia-Kalkgehalte ist die hauptsächlichste Aufgabe der Hydrotimetrie, es lassen sich durch diese aber auch der Gehalt des Wassers an Schwefelsäure und Chlor bestimmen.

Das dem Brunnen oder dem Quell frisch entnommene Wasser verliert an Härte, wenn es gekocht wird, indem der grösste Theil Kalkcarbonat, welcher durch die freie Kohlensäure in Lösung erhalten war, bei Austreibung dieser Kohlensäure abgeschieden wird. Das gekochte Wasser wird also weniger hart als das frisch geschöpfte sein. Die Härte eines frischgeschöpften und nicht erhitzten Wassers wird als Gesammthärte oder absolute Härte bezeichnet, die Härte des gekochten Wassers aber als permanente oder bleibende Härte unterschieden. Die Differenz zwischen beiden Härten bezeichnet man mit temporärer Härte.

Die Gesammthärte giebt die Menge von freier Kohlensäure, Kalk und Magnesia im Wasser an, die permanente Härte den Gehalt an Kalksulfat, Magnesiasulfat, Chlorcalcium, die temporäre Härte das durch Kohlensäure gelöste Kalkcarbonat.

Nach *Clark*, welcher zuerst die Härtegrade des Wassers einführte, entspricht ein Härtegrad einem Grain (1 Th.) Kalkcarbonat (oder einer aequivalenten Magnesia- und Kalksalzmenge) in 1 Gallone (70000 Th.) Wasser (oder 1 Th. Kalkerde in 125000 Th. Wasser). Hiernach rechnet man in England.

In Frankreich und Italien entspricht nach angenommenem Gebrauch ein Härtegrad (hydrotimetrischer Grad) 1 Th. Kalkcarbonat in 100000 Th. Wasser (oder 1 Calciumoxyd auf 178571 Wasser).

In Deutschland ist es Gebrauch, einen Härtegrad gleich 1 Th. Kalkerde oder Calciumoxyd in 100000 Th. Wasser zu schätzen.

Hiernach sind 5 englische Härtegrade = 4 deutschen, und 10 französische Härtegrade = 5,6 deutschen.

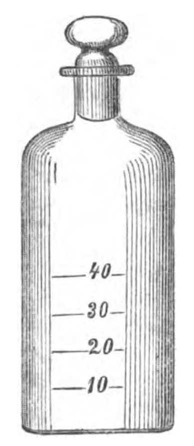
Hydrotimetrische Geräthschaften sind: *a*) ein Hydrotimeter, d. i. eine Bürette, welche in der Art graduirt ist, dass 23 ihrer Theilungen den Raum von 2,4 Cubik-Centim. einnehmen und die folgenden Theilungen genau den ersten gleich sind. In beistehender Abbildung ist dem Hydrotimeter (*a*) eine in CC. abgetheilte gleiche Bürette (*b*) gegenübergestellt, um das Verhältniss der Theilung leichter aufzufassen. Der 0° der Skala ist nicht am obersten Theilstriche, bis zu welchem die Bürette für den Gebrauch mit der Seifenlösung anzufüllen ist, gesetzt, sondern an den folgenden zweiten Theilstrich. Die Eigenthümlichkeit dieser Theilung erklärt sich aus dem Umstande, dass die Menge Wasser, welche geprüft wird, 40 CC. ($^1/_{25}$ Liter) beträgt, dass zur Hervorbringung eines bleibenden Schaumes 40 CC. destill. Wasser eine solche Menge hydrotimetrischer Probeflüssigkeit (Seifenlösung) bedürfen, welche eine Theilung ausfüllt. Für diese Menge ist der erste Theilstrich über dem 0-Punkt bestimmt und daher ausser der Graduirung gelassen. Die unter dem 0-Punkt befindlichen Theilungen repräsentiren die Volume der Seifenlösung, welche die im Wasser vorhandenen Kalk-Magnesia-Salze zersetzen. — Die zweite Geräthschaft ist b) eine graduirte Flasche, sogenannte Probeflasche (Fig. 18), von 70—80 CC. Rauminhalt und trägt die Theilstriche für die Volume von 10, 20, 30 und 40 Cubik-Centim. — c) Eine Pipette mit Cubikmillimetertheilung. — d) Ein Kochkölbchen, am Halse mit einem Markstriche, bis zu welchem es 125 CC. Wasser fasst. e) Ein Kochkolben von 250 CC. Capacität. f) Eine Weingeistlampe mit Dreifuss.

Fig. 17.

Hydrotimeter — Einfach graduirte Bürette

Die hydrotimetrischen Reagentien sind folgende: 1) Seifenlösung (hydrotimetrische Probeflüssigkeit) von einem gewissen Titre. Nach der franz. Vorschrift bereitet man sie, wie folgt: 100 Gm. weisse Marseiller Seife (oder medicinische Oelseife) werden in 1600 Gm. 90 proc. Weingeist gelöst und nach der Filtration mit 1000 Gm. destill. Wasser verdünnt auf das Titer der folgenden Barytsalzlösung gestellt. *Wood* bereitet die Seifenlösung aus einer neutralen Kaliseife, indem er 150 Gm. officinellen Bleipflasters (aus Olivenöl dargestellt) im Wasserbade schmelzt, mit 40 Gm. trocknem reinem Kalicarbonat innig mischt, die Mischung mit starkem Weingeist extrahirt, den Auszug filtrirt und nach dem Abdestilliren des Weingeistes aus dem Wasserbade den Seifenrückstand eintrocknet. 100 Gm. dieser Seife löst er in 1600 Gm. 90 proc. Weingeist bei Wasserbad.

Fig. 18.



hydrotimetrische Probeflasche

wärme, filtrirt, wenn dies nöthig ist, und verdünnt mit 1000 Gm. destill. Wasser, das härtelos ist, oder einem Wasser von 0 hydrometrischem Grade (0^{oh}).

Diese Seifenlösung wird nun unter Verdünnung mit Wasser so normirt, dass sie im Volum der 23 Theilungen des Hydrotimeters, also vom Theilstrich über 0 bis zum Theilstrich 22, mit 40 CC. der sub. 2 angegebenen Barytsalzlösung geschüttelt 22 Härtegrade angiebt, d. h. ausreicht, um einen 4—5 Minuten stehen bleibenden Schaum zu erzeugen.

2) Hydrotimetrische Normal-Barytnitratlösung, im Liter 0,59 Gm. trocknes Barytnitrat enthaltend. In Stelle dieser Braytnitratlösung benutzt man auch (und wurde ursprünglich benutzt) eine Chlorcaliumlösung mit 0,25 Gm. neutralem wasserfreiem Chlorcalcium im Liter. Sie enthält also in 40 CC. genau 0,01 Gm. Chlorcalcium, welche Menge 22 Härtegraden oder einem Volum der Seifenlösung entspricht, welches das Hydrotimeter vom Kreisstrich über 0 bis zum Kreisstrich 22 ausfüllt. 0,01 Gm. Chlorcalcium zersetzt sich also vollständig mit 22 Graden (Tneilungen) der Seifenlösung, und je 1 Grad der Seifenlösung entspricht $\left(\frac{0,01}{22}=\right)$ 0,0004546 Chlorcalcium.

3) Eine Ammonoxalatlösung, welche aus 59 Wasser und 1 Ammonoxalat besteht.

4) Eine titrirte Barytnitratlösung, welche in 100 CC. genau 2,14 Gm. Barytnitrat, im CC. also 0,0214 Gm. des Nitrats enthält. (1 CC. der Lösung entspricht 20 Härtegraden).

5) Eine titrirte Silbernitratlösung, welche in 100 CC. genau 2,78 Gm. Silbernitrat, im CC. also 0,0278 des Nitrats enthält. (1 CC. entspricht 20 Härtegraden).

Das Wasser, welches zu den Lösungen verwendet wird, ist destillirtes und ohne Härtegrad.

Bestimmt können durch die Methode werden:

a) die Gesammthärte oder absolute Härte;

b) nach der Fällung der Kalkerde durch Ammonoxalatlösung, die Härte, erzeugt durch Magnesia (Magnesiacarbonat) und freie Kohlensäure.

c) die bleibende oder permanente Härte, diejenige Härte also, welche dem gekochten Wasser verbleibt;

d) nach Fällung der Kalkerde aus dem gekochten Wasser durch Ammonoxalatlösung diejenige Härte, welche von der Magnesia verursacht wird.

e) die Schwefelsäuremenge durch Fällung mit Barytnitratlösung.

f) die Chlormenge durch Fällung mit der Silbernitratlösung.

Prüfung der Probeflüssigkeit. Wesentlich ist die Herstellung des richtigen Titre der Seifenlösung oder der hydrotimetrischen Probeflüssigkeit vor der Probe. Man giebt in die Probeflasche 40 CC. der hydrotimetrischen Normal-Barytlösung füllt das Hydrotimeter mit der Seifenlösung bis zum Theilstrich über 0, giesst davon zur Barytlösung und schüttelt nach jedem Zusatz kräftig um, bis sich nach einer Schüttelung ein dichter, mehrere Minuten stehender Schaum einfindet. Dann ist die Reaction beendigt. Hätte man dazu gerade 22 Grade (oder 23 Theilungen) der Seifenlösung verbraucht, so hat diese ihren hydrotimetrischen Gehalt. Hätte man weniger gebraucht, so verdünnt man sie mit der nöthigen Menge Wasser, wobei zu beachten ist, dass man sie noch mit fast $^1/_{23}$ Wasser weiter zu verdünnen hat, um ihr den Grad für die Schaumbildung zu ertheilen. Hätte man endlich mehr als 22 Grade Seifenlösung verbraucht, so ist sie zu schwach und man verstärkt sie durch Zusatz einer weingeistigen Seifenlösung bis zum nöthigen Titre.

Verfahren der Bestimmung der Härtegrade oder hydrotimetrischen Grade. Man giebt circa 20 CC. des zu prüfenden Wassers in einen Reagircylinder, setzt einen CC. der Seifenlösung hinzu und schüttelt um. Zeigt sich die Mischung nur angehend trübe oder opalisirend, so kann auch mit dem Wasser die hydrotimetrische Probe direct vorgenommen werden; haben sich aber in der Mischung scharf begrenzte Flocken oder Klümpchen abgeschieden, so muss man das Wasser mit härtelosem destill. Wasser so weit verdünnen, bis diese Ausscheidungen nicht mehr vorkommen, also die Mischung mit Seifenlösung nur opalisirt. Die Verdünnung ist in einem bestimmten Maasse, z. B. mit einem gleichen oder doppelten Volum dest. Wassers zu bewerkstelligen und auch in die Berechnung des Endresultats der Probe hineinzuziehen. Dass das Wasser, womit man verdünnt, stets 0^{oh} haben muss, ist selbstverständlich. Jene Flocken und Klümpchen irritiren die Schaumbildung. — Man giebt nun von dem Wasser, wenn es bei der so eben bemerkten Probe nur opalisirend wurde, 40 CC. in die Probeflasche, setzt aus dem gefüllten Hydrotimeter Seifenlösung, gegen das Ende der Reaction nur tropfenweise, unter dem wiederholten obligaten Umschütteln dazu, bis zum Erscheinen des einige Minuten stehen bleibenden Schaumes, und liest die Zahl der Grade der verbrauchten Seifenlösung am Hydrotimeter ab. Gesetzt es wären 10 Grade (10^{oh}) bestimmt, dann folgt daraus, dass 1 Liter des geprüften Wassers 10 Decigm. Seife zersetzt und 0,1 Gm. (10 Centigm.) Kalkcarbonat oder eine dieser Kalkcarbonatmenge aequivalente Menge eines anderen Kalksalzes (incl. Magnesiasalzes) enthält*). Je 1 Härtegrad zeigt also 1 Centigm. oder 0,01 Gm. Kalkcarbonat im Liter Wasser an.

Hätte das Wasser bei der Vorprobe Flocken abgeschieden, und wäre es zu der hydrotimetrischen Probe mit einem gleichen Volum destillirtem Wasser verdünnt, und hätten von dem verdünnten Wasser 40 CC. nur 10^{oh}

---

*) Jeder Grad der Seifenlösung, deren Titre auf die Chlorcalciumlösung mit

ergeben, so ist diese Zahl natürlich zu verdoppeln, das Wasser hätte also eine Härte von 20 Grad erwiesen, d. h. sein Kalkgehalt im Liter entspricht 0,2 Gm. oder 20 Centigm. Kalkcarbonat.

Bestimmung der Härte des Wassers, durch Magnesia und freie Kohlensäure erzeugt. 50 CC. des Wassers werden mit 2 CC. der Ammonoxalatlösung versetzt und nach $^3/_4$stündigem Stehenlassen filtrirt. 40 CC. des Filtrats werden in die Probeflasche gegeben und die Härte wie vorhin bestimmt, wobei aber der Zusatz der Seifenlösung in längeren Pausen und in kleineren Mengen stattfinden muss, weil sich das Magnesiasalz etwas langsamer mit der Seifenlösung zersetzt. Die Härtegrade mit 0,0125 multiplicirt ergeben die Gramme wasserfreien Magnesiasulfats im Liter Wasser.

Bestimmung der bleibenden Härte. 125 CC. des Wassers werden eine halbe Stunde hindurch kochend erhalten, nach dem Erkalten wiederum durch dest. Wasser bis auf das Volum von 125 CC. gebracht, durchschüttelt, filtrirt, und davon 40 CC. mit Seifenlösung titrirt. Diese Härtegrade entsprechen dem im Wasser gegenwärtigen Kalksulfat, Magnesiasulfat, Chlorcalcium, Chlormagnesium. Kalk und Magnesia, welche als Carbonate durch freie Kohlensäure in Lösung erhalten waren, scheiden nach Austreibung dieser Kohlensäure aus. Letzteres geschieht aber nicht im ganzen Maasse, oder vielmehr es findet eine theilweise Wiederauflösung des abgeschiedenen Kalkcarbonats statt. Durch Experiment hat man gefunden, dass die wiedergelöste Menge Kalkcarbonat 3 Härtegraden entspricht. Es müssen also von der Zahl der bleibenden Härtegrade stets 3 abgesetzt werden.

Bestimmung der Härte aus der Magnesia im gekochten Wasser. 50 CC. des gekochten, dann erkalteten Wassers werden mit 2 CC. der Ammonoxalatlösung versetzt und nach $^3/_4$ Stunden filtrirt. 40 CC. des Filtrats werden zur Härtebestimmung verwendet. 1—2^{oh} lässt man unberücksichtigt und rechnet sie der Härte aus dem Kalke hinzu.

Bestimmung der Schwefelsäure oder der Sulfate. Man kocht 125 CC. des Wassers eine halbe Stunde hindurch, lässt erkalten, verdünnt mit dest. Wasser bis auf das Volum von 125 CC., filtrirt und bestimmt in 40 CC. des Filtrats den Härtegrad. Wären 15^{oh} gefunden, so setzt man anderen 40 CC. des Filtrats so viel von der titrirten Barytnitratlösung (S. 84 sub 4) zu, als 15^{oh} entsprechen. Da 1 CC. dieser Lö-

---

0,25 CaCl im Liter (oder auf Barytnitratlösung mit 0,59 Gm. BaO, NO^5 im Liter) gestellt ist, entspricht einer Flüssigkeit, welche im Liter 0,01137 Gm. CaCl enthält, denn $\frac{0,25}{22}$=0,01137. Obige 10 Härtegrade (10^{oh}) bezeigen in dem untersuchten Wasser im Liter entweder (10×0,01137=) 0,1137 Gm. CaCl, oder die aequivalente Menge Kalkcarbonat, also 0,1 Gm. CaO,CO^2 (genauer 0,102 Gm., denn 55,5 CaCl: 50 CaO,CO^2 = 0,1137: 0,1025). Jeder Härtegrad ist also aequivalent 0,01 Kalkcarbonat im Liter. Für die Zahlen 0,01137 und 0,1025 setzt man in der Praxis 0,0114 und 0,103.

sung = 20^{oh} ist, so würden 0,75 CC. dieser Lösung mittelst einer Pipette mit Cubikmillim.-Theilung (also 7,5 C. Millim.) zuzusetzen sein. Die Mischung würde nun 30^{oh} aufweisen. Da aber die gegenwärtige Schwefelsäure mit einer aequivalenten Menge Baryt als Sulfat ausscheidet, werden auch die Härtegrade herabgehen. Man lässt das Barytsulfat absetzen, filtrirt und bestimmt die Härte des Filtrats. Ergäben sich nun 20^{oh}, so repräsentirten die Sulfate oder die Schwefelsäure (30—20 =) 10^{oh}, welche mit 0,00824 multiplicirt die Gramme wasserfreier Schwefelsäure im Liter des Wassers angeben (10 × 0,00824 = 0,0824 Gm.) oder welche mit 0,014 multiplicirt die Gramme Kalksulfat, mit 0,01236 multiplicirt die Gramme des wasserleeren Magnesiasulfats angeben. Man kann auch 1 CC. der Barytsalzlösung zusetzen, die Härte der Mischung wäre also dann (15 + 20 =) 35^{oh}. Nach dem Beseitigen des Barytsulfats würde im vorliegenden Falle das Filtrat 25^{oh} aufweisen, die Differenz also immer 10^{oh} betragen. Bei dieser hohen Menge Härtegrade nimmt man von dem Filtrat 10 oder 20 CC., verdünnt mit Wasser bis auf 40 CC., hat aber nach der Reaction die Zahl der gefundenen Härtegrade je nach der Verdünnung zu vervielfältigen.

Bestimmung des Chlors oder der Chloride. Diese wird in derselben Weise ausgeführt wie bei der Bestimmung der Schwefelsäure, nur wird statt der titrirten Barytnitratlösung die titrirte Silbernitratlösung, von welcher 1 CC. 20 Härtegraden entspricht, angewendet. Dass die Seifenlösung frei von Chloriden sein muss, ist einleuchtend. Die Differenz der Härtegrade mit 0,0073 multiplicirt ergiebt die Gramme Chlor im Liter Wasser, mit 0,01137 multiplicirt die Gramme Chlorcalcium, mit 0,009 multiplicirt die Gramme Chlormagnesium.

Beispiel der Berechnung. Es sind gefunden:

a)	Gesammthärte zu	24^{oh}
b)	Härte durch Magnesia und Kohlensäure nach der Fällung mit Ammonoxalat	9^{oh}
c)	bleibende Härte	12^{oh}
d)	Härte durch Magnesia des gekochten Wassers nach der Fällung durch Ammonoxalat	7^{oh}

a) 24^{oh} repräsentirten den Kalk- und Magnesiagehalt so wie die Menge freier Kohlensäure im frisch geschöpften Wasser.

b) 9^{oh} repräsentiren den Magnesia- und Kohlensäuregehalt nach Abscheidung des Kalkes, die Differenz von 24 und 9 ist 15, welche Zahl als 15^{oh} der Kalksalzmenge im Liter Wasser entspricht.

c) 12^{oh} repräsentiren die Salze der Kalkerde und Magnesia, welche nach Beseitigung der Carbonate dieser Basen bleiben. Die Differenz zwischen *c* und *a*, also 24—12 = 12^{oh}, entspricht der Menge Kalkcarbonat und Kohlensäure.

d) 7^{oh} repräsentiren die Magnesiasalze, welche sich weder durch Kochen, noch durch Ammonoxalat ausscheiden lassen.

Die Kalksalzmenge ist durch 15^{oh}, die Magnesiasalzmenge durch 7^{oh} repräsentirt, in Summa 22^{oh}, und die Differenz von diesen 22^{oh} und der

Gesammthärte von 24^{oh} ist 2^{oh}, welche auf die freie Kohlensäure zu rechnen sind. Es ergeben sich also

α) Kohlensäure . . . . 2^{oh}
β) Kalkcarbonat (12—2 =) . . . . 10^{oh}
γ) Kalksulfat oder andere Kalksalze (15—10=) . . 5^{oh}
δ) Magnesiasalze . . . . 7^{oh}

Nach der am Ende dieses Kapitels gegebenen Aequivalenten-Tabelle für die hydrotimetrischen Grade berechnet man den Gehalt des Wassers in Grammen.

α) Kohlensäure 2 × 0,005 = 0,010 Gm.
β) Kalkcarbonat 10 × 0,0103 = 0,103 —
γ) Kalksulfat 5 × 0,014 = 0,07 —
δ) Magnesiasulfat 7 × 0,0125 = 0,0875 —

Die Summe der Salze der Erden beträgt 0,2605 Gm.

Aequivalententabelle der Wasserbestandtheile in Grammen, als Gehalt im Liter Wasser für je 1 Härtegrad (französisch).

		genau
Kalk (Calciumoxyd)	0,0057	
Chlorcalcium	0,0114	(0,01137)
Kalksulfat	0,0140	
Kalkcarbonat	0,0103	(0,01025)
Magnesia	0,0042	
Chlormagnesium	0,0090	
Magnesiasulfat	0,0125	(0,01236)
Chlornatrium	0,0120	
Natronsulfat	0,0146	
Schwefelsäure, anhydrische . .	0,00824	
Chlor	0,0073	
Kohlensäure	5 Cub. Centim.	

Die im Vorstehenden mitgetheilte Hydrotimetrie ist die in Frankreich, Italien und Spanien von den meisten Chemikern acceptirte, und auch von *H. Trommsdorf* in seiner Statistik des Wassers empfohlene. Sie hat in sofern den Vorzug, als sie sich dem natürlichen Thatbestand der Wasserhärte und deren Ursachen anschliesst, während die deutsche Hydrotimetrie mehr von einer wissenschaftlichen Unterlage ausgeht, und daher weniger geeignet ist, populär zu werden.

Vergleichende Tabelle der Wasserhärtegrade.

Französ.	Deutsch.	Englisch.	Französ.	Deutsch.	Englisch.
1	0,56	0,70	11	6,16	7,7
1,5	0,84	1,05	12	6,72	8,4
2	1,12	1,40	13	7,28	9,1
2,5	1,40	1,75	14	7,84	9,8
3	1,68	2,10	15	8,40	10,5
3,5	1,96	2,45	16	8,96	11,2
4	2,24	2,80	17	9,52	11,9
4,5	2,52	3,15	18	10,08	12,6
5	2,80	3,50	19	10,64	13,3

Franz.	Deutsch	Engl.	Franz.	Deutch.	Engl.
5,5	3,08	3,85	20	11,20	14,0
6	3,36	4,20	21	11,76	14,7
7	3,92	4,9	22	12,32	15,4
8	4,48	5,6	23	12,88	16,1
9	5,04	6,3	24	13,44	16,8
10	5,60	7,0	25	14,00	17,5

Aepfelsäure, $2HO,C^8H^4O^8$ (*Acidum malicum*), findet sich in fast allen Pflanzensäften und besonders in sauren Fruchtsäften neben anderen organischen Säuren. Die sauren Aepfel enthalten 0,4—0,8 Proc. Aepfelsäure. Sie bildet rein farb- und geruchlose krystallinische Krusten oder glänzende prismatische Krystalle, in Wasser und in Weingeist leichtlöslich (nicht in Chloroform, Benzin etc. löslich). — Chlorcalcium fällt sie nicht aus neutraler wässriger Lösung, auf nachherigen Zusatz von Weingeist fällt aber Kalkmalat als voluminöses weisses Pulver aus, löslich in Kupferchloridlösung (Unterschied von der Weinsäure), beim Erhitzen mit Weingeist zu teigigen Klümpchen zusammenfallend, welche Klümpchen erkaltet krystallinisch und hart sind. — Chlormagnesium verhält sich ähnlich und ebenso das Magnesiamalat beim Erwärmen mit Weingeist. — Aus einer Bleiacetatlösung fällt sie als Bleimalat in Form eines weissen, allmählig krystallinisch werdenden Niederschlages, welcher mit wenig Wasser aufgekocht zu einer durchscheinenden terpenthinähnlichen Masse schmilzt, in mehr heissem Wasser sich aber löst (Unterschied von Weinsäure, Citronensäure etc.), sich auf Zusatz von Essigsäure löst, bei der Neutralisation mit Ammon wieder erscheint, sich aber in einem grossen Ammonüberschuss völlig löst. — Indifferent verhält sie sich gegen Kalkwasser, Barytwasser, Bleinitrat- und Silbernitratlösung. Nach längerem Kochen einer mit Kalkmilch fast neutralisirten Lösung scheidet neutrales Kalkmalat als sandiges (krystallinisches) Pulver aus. — Mit conc. Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sie Kohlenoxyd, und später bräunt sie sich. — Kalihypermanganat wird von ihr zersetzt, besonders in alkalischer Lösung. — Chromsäure wirkt kaum oxydirend auf die Aepfelsäure. — Diese verhindert ferner die Fällung des Eisenoxyds und anderer Oxyde der Schwermetalle, der Thonerde etc. durch Alkalien wie die Weinsäure. — Durch Erhitzen im Oelbade zerfällt sie bei 175—180° in Wasser, Maleïnsäure ($C^8H^4O^8$) und Fumarsäure ($C^8H^4O^8$). Bei einer Temperatur noch unter 150° entsteht besonders Fumarsäure*), bei raschem Erhitzen bis zu 200° hauptsächlich Maleïnsäure, welche sublimirt (Fumarsäure sublimirt über 200° erhitzt). Alkalimalate gehen unter Wasserabgabe bei 250—300° in Fumariate über. — Leicht und gut krystallisirt das Ammonbimalat ($NH^4O,HO,C^8H^4O^8$), leichtlöslich in Wasser, unlöslich in wasserfreiem Weingeist und Aether. — Durch Gährung geht die an Kalk gebundene Aepfelsäure je nach der Wärme

---

*) Fumarsäure ist in 400 Th. Wasser von 8° C., in circa 250 Th. Wasser von 15° löslich, leichtlöslich in Aether und Weingeist. Die Fumariate sind sämmtlich in Weingeist schwer oder nicht löslich. Auch verdünnte Fumarsäurelösungen geben mit Silbernitrat Niederschläge.

in Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure, oder in Buttersäure und Kohlensäure neben Wasserstoffentwickelung über. — Das durch Kochung ausscheidende neutrale Kalkmalat ist wasserfrei ($CaO,C^8H^4O^8$), das aus einer Lösung, welche bei gelinder Wärme abdunstet, ausscheidende Salz enthält verschiedene Mengen Wasser. — Die neutralen Alkalimalate krystallisiren nicht.

Trennung der Aepfelsäure von anderen organischen Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure (auch Oxalsäure). Dieselbe gründet sich auf die Löslichkeit des neutralen Ammonmalats in absolutem Weingeist. Die als Bleisalze gefällten Säuren werden mit einem Ueberschuss Ammonsulfatlösung gemischt, im Wasserbade eingetrocknet, nach dem Erkalten zerrieben und mit weingeistiger Aetzammonflüssigkeit befeuchtet, um genau neutrale Ammonsalze zu erzielen, und dann mit absolutem Weingeist behandelt, welcher nur das Ammonmalat löst. Der weingeistige Auszug wird nach eintägigem Stehen filtrirt, mit Bleiacetatlösung ausgefällt, das Bleimalat bei 110° getrocknet und gewogen. $2\,PbO,C^8H^4O^8 \times 0{,}2952 = C^8H^4O^8$.

Die Trennung von der Weinsäure kann auch dadurch bewerkstelligt werden, dass man die neutrale Lösung beider Säuren mit Chlorcalcium aufkocht, das Kalktartrat durch ein Filter sondert und aus dem Filtrat das Kalkmalat durch Weingeist fällt. In ähnlicher Weise geschieht auch die Trennung von der Oxalsäure. Von der Citronensäure geschieht die Trennung, indem man die Säuren mit Magnesia im geringen Ueberschuss abstumpft oder die neutrale Salzlösung mit Chlormagnesium zersetzt, im Wasserbade eintrocknet, den Rückstand 12 Stunden bei derselben Wärme heiss erhält und endlich mit kaltem Wasser das Magnesiamalat extrahirt. — Trennung von der Gerbsäure. Man mischt die kalte Lösung mit einer verdünnten Kalkmilch, lässt eine Stunde kalt stehen und filtrirt die Kalkmalatlösung ab. Wäre die Aepfelsäure an eine Base gebunden, so setzt man neben der Kalkmilch noch Chlorcalcium hinzu. — Trennung von Bernsteinsäure. Man fällt nach *Barfoed* beide Säuren mit Bleiacetat, versetzt mit Ammonacetatlösung bis zur Wiederlösung des Niederschlages und alsdann mit einem doppelten Volum Weingeist, welcher das Bleimalat ausfällt. — Trennung von Ameisensäure, Benzoesäure, Essigsäure. Man fällt die Lösung mit einer Chlorcalciumlösung, welche mit einem doppelten Volum Weingeist verdünnt ist. Kalkmalat scheidet ab. Bei grossem Ueberschuss von Ameisensäure zerstört man diese durch Quecksilberoxyd.

Ameisensäure, HO,C^2HO^3 (*Acidum formicicum*), kommt in den Ameisen fertig gebildet vor. Sie findet sich in dem Vertheidigungssaft einiger Thiere, in den Haaren einiger Raupen (Processionsraupe) und anderer Insekten; auch in der Milzflüssigkeit, dem Schweiss, Harn, Pancreas etc. kommt sie vor, natürlich nur in unbedeutenden Mengen. Bei der Zersetzung des Blutfarbstoffes, so wie eines noch nicht bestimmten Harnbestandtheils durch Säuren tritt sie auf. Man findet sie in den Kiefernadeln, im Terpenthin, altem Terpenthinöl, den Brennnesseln. Sie entsteht bei der Oxydation von Holzgeist, Zucker, Stärke, Weinsäure, Proteinstoffen durch Oxydationsmittel, beim Erhitzen der Oxalsäure mit Glycerin oder Mannit, bei der Zersetzung

des Chloroforms, Bromoforms, Jodoforms durch Alkalien. Rein bildet die Ameisensäure eine farblose, stechend sauer riechende, auf der Haut Brandblasen und Entzündung hervorrufende, ätzende, bei 100° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe sich anzünden lassen. Sie lässt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischen. Sie hat viel Aehnlichkeit mit der Essigsäure, färbt auch wie diese in neutraler Lösung verdünnte Eisenchloridlösung roth, unterscheidet sich aber dadurch, dass sie auf die Oxyde der edlen Metalle reducirend wirkt, und zwar unter Bildung von Wasser und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Silbernitratlösung scheidet unter Aufbrausen schwarzes Silbermetall, beim Erhitzen mit Qecksilberoxydulnitratlösung graues Quecksilber ab. — Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie in der Wärme zunächst Calomel und reducirt dieses beim Kochen zu Metall. — Durch Erwärmen und Kochen mit präparirtem Quecksilberoxyd lässt sie sich neben anderen Säuren völlig zerstören und beseitigen. — Chromsäure zersetzt die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser. — Sie entfärbt Kalihypermanganatlösung, wirkt jedoch auf kalische Kupferlösung erst beim Erwärmen reducirend. — Chlor und Brom zersetzen sie unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffsäure und Kohlensäure. — Starke alkalische Basen führen sie bei gelinder Wärme unter Wasserstoffentwickelung in Oxalsäure, bei starker Erhitzung in Kohlenoxyd und Kohlensäure über. — Conc. Schwefelsäure zerlegt sie in Wasser und Kohlenoxyd. — Wasserstoff im status nascendi verwandelt sie in Glycolsäure.

Die Abscheidung der Ameisensäure aus ihren Verbindungen oder aus Flüssigkeiten geschieht durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure und durch Destillation aus dem Glycerinbade (Essigsäure destillirt unter denselben Verhältnissen). Das mit Natroncarbonat gesättigte Destillat lässt sich durch Abdampfen concentriren, und man unternimmt nach dem Ansäuern mit wenig Schwefelsäure die Reactionen mit Silber- und Quecksilbersalz, conc. Schwefelsäure etc.

Von den Ameisensäuresalzen (Formiaten) ist das Magnesiasalz (auch Magnesiasuccinat) in Weingeist nicht löslich (Magnesiaacetat ist dagegen in Weingeist leicht löslich). Auch das Bleisalz ist in Weingeist unlöslich, in Wasser schwer löslich (in 40 Th. kaltem Wasser). Die Trennung von Essigsäure und ähnlichen Säuren kann daher durch Maceration der Flüssigkeit mit Magnesia oder Bleioxyd ausgeführt werden.

Die Bestimmung der Ameisensäure geschieht aus dem mit Essigsäure enthaltendem Weingeist ausgewaschenen Bleisalze mit Kalichromat und Schwefelsäure und durch Auffangen der Kohlensäure in einem Gemisch von Chlorbaryumlösung und Ammon. $BaO,CO^2 \times 0,18782 = C^2HO^3$.

Ameisenspiritus und Ameisentinktur. Ersterer ist ein weingeistiges Destillat, letztere ein weingeistiger brauner Auszug aus Waldameisen. Beide enthalten 7 - 8 Proc. Ameisensäure, der Spiritus ausserdem noch ein flüchtiges Oel, die Tinktur dieses und ein fettes Oel. Beide geben daher beim Vermischen mit Wasser eine lactescirende Flüssigkeit.

Ameisenäther mit Weingeist verdünnt wird als Rumessenz in den Handel gebracht. Er darf höchstens schwach sauer reagiren. Behufs

seiner Zersetzung und des Nachweises schüttelt man ihn mit nicht überschüssiger, aber stark verdünnter Barythydratlösung, dampft die Flüssigkeit ein etc. Der reine Ameisensäure-Aether zersetzt sich mit Wasser, wovon 9 Th. ihn lösen, sehr bald und wird sauer; mit Weingeist gemischt hält er sich gut, weniger mit schwachem Weingeist. Der reine Ameisenäther bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von arak- oder rumartigem Geruche. Spec. Gew. 0,918 bei 17° C. Er siedet bei 56°, ist leicht entzündlich, und sein Dampf mit Luft gemischt angezündet, brennt unter mässiger Detonation ab.

Benzoësäure, HO, $C^{14}H^{5}O^{3}$ (*Acidum benzoïcum)*, findet sich in vielen harzigen Absonderungen der Gewächse, in grösster Menge im Benzoëharz, ferner im Tolubalsam, Drachenblut, dem Harz von *Xanthorrhoea hastilis,* dann im frischen und gefaulten Harn der Thiere. Häufig tritt sie als ein Entmischungsproduct organischer Körper, wie z. B. bei Einwirkung oxydirender Stoffe auf Albuminkörper, Zimmtsäure, Bittermandelöl, auf. Bittermandelöl oxydirt sich an der Luft zu Benzoësäure. Sie krystallisirt aus ihren Lösungen und auch sublimirend unter Bildung biegsamer, farbloser, seiden- oder atlasglänzender Tafeln, Lamellen oder langer, zarter Nadeln, welche Krystalle sich in 600 Th. Wasser von 0°, in 200 Th. Wasser von 15° und in 20 Th. kochendem Wasser, in 3 Th. kaltem und in gleichviel kochendem Weingeist, in 25 Th. Aether, in $6^1/_2$ Th. Chloroform, auch in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Petroleumäther lösen. Die Lösungen reagiren stark sauer. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 121° (unter Wasser bei 102°) und verdampft*) und kocht und destillirt bei 240° unzersetzt. — Gegen Eisenchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat verhält sich die Benzoësäure der Bernsteinsäure ähnlich, der Eisenoxydniederschlag ist aber isabellfarben (auch Untersch. von der Salicylsäure, welche sich mit Eisenoxydsalzen blau färbt). — Kalihypermanganat wirkt bei mittlerer Temperatur auf reine Benzoësäure (aus Harz) nicht ein, jedoch beim Kochen der Lösungen, wobei aber kein Geruch nach Bittermandelöl auftritt (Untersch. von der Zimmtsäure). — Wird die Benzoësäure mit conc. Salpetersäure gekocht und damit auf ein geringes Volum eingedampft, der Rückstand dann in einem Probirglase stärker erhitzt, so entwickelt sich der bittermandelähnliche Geruch des Nitrobenzols (so auch die Hippursäure). — Verdünnte Salpetersäure, auch conc. Salzsäure verändern oder zersetzen sie selbst beim Erhitzen nicht. — Conc. Schwefelsäure löst sie auf, Wasser scheidet sie aber daraus wiederum unverändert ab. — Mit überschüssigem Alkali- oder Barythydrat erhitzt wird sie in Benzol und Kohlensäure zerlegt. — Kalische Kupferoxydlösung ist ohne Wirkung. — Nascirender Wasserstoff verwandelt die Benzoësäure zum Theil in Bittermandelöl.

Die Benzoësäuresalze oder Benzoate, von denen es neutrale und saure giebt, sind meist in Wasser löslich; die Benzoate des Kalis,

*) Die Dämpfe reizen die Luftwege und erzeugen heftigen krampfhaften Husten. Der Benzoësäuredampf ist, wie auch die gelöste Benzoësäure, ein schwaches Desinficiens.

Natrons, Kalks sind in Weingeist, besonders beim Erwärmen, löslich. Ammonbenzoat verliert beim Abdampfen Ammon. Das Bleisalz ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem etwas mehr löslich, in Weingeist fast unlöslich; das Silber- und Barytsalz sind in Wasser schwer, in kochendem Weingeist leicht löslich. Das Magnesiasalz ist in Wasser und Weingeist löslich (Magnesiasuccinat ist in Weingeist unlöslich); beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung verdampft etwas Säure daraus. Die Salze der auf künstlichem Wege dargestellten Benzoësäure zeigen abweichende Lösungsverhältnisse. Das Kalibenzoat aus natürlicher Säure ist z. B. schwer löslich in Weingeist, das Kalisalz der Säure aus Bittermandelöl in Weingeist löslich.

Wegen der Verdampfung der Benzoësäure mit den kochend heissen Wasserdämpfen müssen Flüssigkeiten, welche die freie Säure enthalten, vor dem Abdampfen mit Natroncarbonat schwach alkalisch gemacht werden. Die Abscheidung der Benzoësäure aus ihrer Salzverbindung geschieht durch verdünnte Schwefelsäure. Freie Benzoësäure entzieht man einer Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether, besser aber mit Chloroform (Hippursäure, Bernsteinsäure bleiben im Wasser zurück). Durch Barytwasser gesättigte Säurelösung wird eingetrocknet und mit kochendem Weingeist behandelt, welcher Barytbenzoat löst (auch Barythippurat), aber Barytsuccinat ungelöst lässt. Das Bleibenzoat wird aus neutraler Lösung mittelst Bleiacetats gefällt, mit eiskaltem Wasser oder Weingeist, dem man $^1/_2$ Proc. Essigsäure zugesetzt hat, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. PbO, $C^{14}H^5O^3 \times 0,50334 = C^{14}H^5O^3$. — PbO, $C^{14}H^5O^3 \times 0,54343 = C^{14}H^5O^3$, HO.

Benzoësäure des Handels. Die Benzoësäure wird hauptsächlich als Medicament benutzt und in zweierlei Weise aus dem Benzoëharze abgeschieden in den Handel gebracht; 1) die krystallisirte oder auf nassem Wege krystallisirte Säure (*Acidum benzoicum crystallisatum*) hat die Formel $C^{14}H^5O^3.HO$. Sie bildet luftbeständige farblose perlglänzende weiche leichte Schuppen oder Blättchen oder zarte nadelförmige rhombische Prismen. Sie sind geruchlos, der Geschmack ist schwach sauer, mit kratzend brennendem Nachgefühl im Schlunde 2) Die sublimirte Benzoësäure, Benzoëblumen (*Acidum benzoicum sublimatum; Flores Benzoës*), unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass sie ein weit lockeres Haufwerk aus zarten weissen oder schwach gelblichen, atlasglänzenden Krystallen von angenehmem Benzoëgeruch bildet.

Verunreinigungen und Verfälschungen sind: Harnbenzoësäure, Zimmtsäure, Hippursäure, zarte Krystalle von Kalksulfat, Borsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk etc. Man löst circa 0,2 Gm. in Chloroform (in circa 50—60 Tropf.). Die Lösung ist selten ganz klar (wegen geringen Feuchtigkeitgehaltes), aber es finden sich weder an der Oberfläche noch am Grunde der Chloroformschicht Abscheidungen (Oxalsäure, Kalkbenzoat, Gyps, Borsäure, Zucker, weinsaure Salze). Eine Portion von circa 0,15 Gm. übergiesst man mit circa 6—8 CC. dest. Wasser, schüttelt um und giebt dazu Kalihypermanganatlösung bis zur dunklen Violettfärbung bei Durchsichtigkeit der Flüssigkeit. Bei Harzbenzoësäure, sowohl der krystallisirten wie der farblosen sublimirten, tritt innerhalb 5 Minuten keine

Farbenveränderung ein; bei Harnbenzoësäure, Hippursäure, Zimmtsäure erfolgt sofort Uebergang der Farbe in Himbeerroth etc. (Erwärmt man bis zum Kochen, kocht einige Minuten, und stellt bei Seite, so erfolgt gemeinlich bei Harzbenzoësäure eine braune oder bräunliche Flüssigkeitsschicht, bei Harnbenzoësäure gewöhnlich eine farblose). Giebt man wiederum 0,15—0,20 Gm. der Benzoësäure, 5—6 CC. Wasser und Kalihypermanganat in ein weites Reagirglas, dazu circa 3 CC. Aetzkalilauge, so bleibt die Harzbenzoësäure mindestens 3 Minuten unverändert (die Flüssigkeit mit der Harnbenzoësäure hat schon vor dem Kalizusatze ihre Farbe verändert). Kocht man nun einige Minuten, so resultirt aus der Harzbenzoësäure eine grüne, aus der Harnbenzoësäure eine gelbliche oder farblose Flüssigkeit (worin natürlich braunes Manganoxyd herumschwimmt).

Man kann auch dadurch prüfen, dass man einige Decig. der Säure auf Platinblech langsam erhitzt. Zuerst schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit und verwandelt sich bis auf eine winzige Spur Kohle in einen entzündlichen Dampf. Schmilzt die Säure zu einer rothen Flüssigkeit und hinterlässt sie eine grössere Menge Kohle, so erkennt man daran die Gegenwart der Hippursäure; eine sich blähende voluminöse Kohle deutet auf Zucker, Weinsäure etc. Brennt der Benzoësäuredampf mit grüner Farbe, so ist Borsäure die Verfälschung. In diesem Falle ist auch der Rückstand glasiger Art. Kalksulfat, Kali, Kalk bleiben, letztere als Carbonate im Verbrennungsrückstande. Mit Weingeist giebt die Benzoësäure eine total klare Lösung. Diese mit einem doppelten Volum Wasser verdünnte Lösung mit Kalkwasser versetzt bleibt klar. Eine Trübung ergiebt Oxalsäure. Behufs Nachweises der Zimmtsäure löst man 0,5 Gm. der Benzoësäure in 10 CC. kochendem Wasser, setzt 2—3 CC. verdünnte Schwefelsäure und dann einige CC. einer ($^1/_{100}$) Kalihypermanganatlösung dazu und erwärmt noch einige Augenblicke. Bei Gegenwart von Zimmtsäure entwickelt sich der Geruch nach Bittermandelöl. Hippursäure findet man, wenn man 2 Gm. der Benzoësäure mit 5 Gm. Aetzkali und 5 CC. Wasser in ein Kölbchen bringt, dem Kölbchen ein Gasleitungsrohr aufsetzt und das unter Kochung entwickelte Gas in eine verdünnte Quecksilberchloridlösung leitet. In letzterer entsteht eine weisse Trübung (von Ammon), wenn Hippursäure gegenwärtig ist. Harnsäure soll auch schon als Verfälschung angetroffen sein (?). Man reagirt auf dieselbe mittelst der Murexidprobe (vergl. unter Harnsäure).

Bernsteinsäure, $HO,C^4H^2O^3$ oder $2HO,C^8H^4O^6$ (*Acidum succinicum*), findet sich in grösster Menge im Bernstein, dann in manchen Braunkohlen, im Terpentin, in dem Safte mehrerer Pflanzen (Giftlattig, Wermuth, Mohn), auch in einigen Theilen und Flüssigkeiten des thierischen Körpers, entsteht bei Oxydation der Fette durch Salpetersäure, bei der Gährung des Kalkmalats, des Asparagins und in sehr minimalen Mengen bei der weinigen Gährung. Krystallisirt aus wässriger Lösung erhält sie obige Formel, sublimirt enthält sie nur $^1/_2$ Aeq. Wasser. Sie bildet, je nach dem Grade ihrer Reinheit, weisse oder gelbliche bis bräunliche kleine Krystalle oder krystallinische Aggregate, wenn ganz rein, so geruchlos, je nach der Intensivität der Farbe weniger oder stärker nach Bernsteinöl

riechend, von erwärmend saurem Geschmack, löslich in 25 Th. eiskaltem, in 13 Th. Wasser von mittlerer Temperatur und 2,5 Th. heissem Wasser, 30 Th. kaltem und 20 Th. kochendem Weingeist, wenig löslich in Aether, nichtlöslich in Chloroform, Benzin (Untersch. von der Benzoësäure) etc. Die Krystalle bilden schon bei 130° starken Hustenreiz verursachende Dämpfe, schmelzen bei 180° und sieden und sublimiren bei 235°. — Salpetersäure, conc. Schwefelsäure, Chromsäure, Chlor, Chlorigsäure sind ohne Einwirkung auf die Bernsteinsäure. Mit Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterworfen liefert sie Essigsäure, bei der Schmelzung mit Kalihydrat Oxalsäure. — Neben Uranoxydsalz in wässriger Lösung zerfällt sie unter Einwirkung directer Sonnenstrahlen in Propionsäure und Kohlensäure. — Aus ihren neutralen Lösungen fällt sie auf Zusatz schwach basischer Eisenchloridlösung in Gestallt eines braunen voluminösen Niederschlages, welchem durch Alkali die Säure entzogen werden kann (Mangansalze fällt sie nicht). — Ein Gemisch von Weingeist, Ammon und Chlorbaryum fällt sie weiss als Barytsuccinat, — auch mit Bleiacetat und mit Silbernitrat liefert sie in nicht zu verdünnter neutraler Lösung weisse Niederschläge (2 $PbO,C^8H^4O^6$; — 2 $AgO,C^8H^4O^6$). — Ihre saure Lösung wird durch Bleiessig, Kalkwasser nicht getrübt. — Hypermanganat wird durch Bernsteinsäurelösung in der Kälte nicht zersetzt, in alkalischer Lösung aber leicht unter Bildung von Oxalsäure und Abscheidung von Manganhyperoxyd. —

Die Bernsteinsäuresalze, Succinate können meist bis auf 200° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Die Succinate von Kali, Natron, Kalk und Magnesia sind in Wasser leicht löslich, in absolutem Weingeist unlöslich, Kalk- und Magnesiasalz selbst in 90 proc. heissem Weingeist unlöslich.

Dieser Umstand der Unlöslichkeit vieler Succinate in Weingeist erlaubt die Trennung von anderen Säuren, andererseits fällt die Bernsteinsäure mit Eisenoxyd vollständig aus, wenn man die Succinatlösung mit Wasser verdünnt, mit Eisenchlorid, dann mit Natronacetat im Ueberschuss und mit so viel Ammon versetzt, als zur Neutralisation nöthig ist, oder bis eine geringe saure Reaction übrig bleibt. Man kocht $^1/_4$ Stunde und filtrirt. Vorher hat man etwa gegenwärtige Phosphorsäure, Arsensäure, Gerbsäure auf andere Weise zu beseitigen. Dem Eisenniederschlage entzieht man die Bernsteinsäure unter Kochung mit 5proc. Aetzammon. Der ammoniakalische Auszug im Wasserbade abgedunstet und getrocknet, hinterlässt Ammonbisuccinat ($NH^4O,HO,C^4H^2O^3$) oder besser, man versetzt dieses Salz mit einer gewogenen Menge gebrannter Magnesia und trocknet bei 150° ein. Das Mehrgewicht der Magnesia ist Bernsteinsäureanhydrid.

Bernsteinsäure des Handels. Sie ist mehr oder weniger eine gereinigte und man unterscheidet je nach der Menge des daran haftenden Empyreuma eine braune, bräunliche, weisse und eine völlig reine und farblose Säure. Man hat sie mit allen möglichen Substanzen (sauren Salzen, anderen krystallisirten Säuren, Zucker etc.) verfälscht angetroffen. Die Reinheit ergiebt sich zunächst aus der völligen Flüchtigkeit beim Erhitzen,

aus der völligen Löslichkeit in 30 Th. heissem wasserfreien Weingeist, so wie in 15 Th. dest. Wasser von mittlerer Temperatur. Die mit Aetzkalilösung übersättigte Säure haucht weder Ammon aus, noch wird sie, wenn sie ganz rein ist, durch Kalihypermanganat in der Kälte verändert (Weinsäure, Zucker). Die mit Kalkwasser schwach neutral oder nur schwach alkalisch gemachte Lösung darf weder sofort, noch beim Kochen einen Niederschlag geben (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure). Auflöslichkeit in absolutem Aether deutet auf Korksäure.

Buttersäure, $HO,C^8H^7O^3$ (*Acidum butyricum*), gehört zur Klasse der Fettsäuren. Sie ist neben Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure ein Bestandtheil der Butter, worin alle diese Säuren als Glyceride vorhanden sind und beim Ranzigwerden der Butter zum Theil frei werden. Sie findet sich im Schweiss, besonders der Füsse und Zehen, und anderen thierischen Absonderungen, den Excrementen, dem Fleischsafte und mehreren anderen thierischen Flüssigkeiten, und ist z. B. Bestandtheil des braunen Saftes, welchen die Laufkäfer (einige Arten *Carabus*) absondern. Sie entsteht ferner bei fauliger Gährung und unter Umständen bei der Gährung von Flüssigkeiten, welche Milchzucker, Rohrzucker, Milchsäure enthalten (so z. B. im mit Milch versetzten Kaffeeaufguss bei längerem Stehen), dann beim Erhitzen der Proteïnstoffe mit Natronkalk oder mit Braunstein und Schwefelsäure. — Rein und als Hydrat ist sie eine farblose Flüssigkeit mit dem durchdringenden Geruche nach Essigsäure und ranziger Butter, von stark saurem Geschmacke. Sie siedet bei 164° C. und hat ein spec. Gew. von 0,976 bei 15° C. Ein etwas grösserer Wassergehalt erhöht das spec. Gewicht und erniedrigt den Siedepunkt. — Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. — Aus ihrer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung scheidet sie sich auf Zusatz und Auflösung eines leichtlöslichen Salzes (z. B. krystall. Chlorcalcium) in Form einer öligen Flüssigkeit auf der Oberfläche der Salzlösung ab. — Wird diese abgeschiedene Säure oder ein Butyrat mit einem Gemisch aus conc. Schwefelsäure und Weingeist übergossen und erwärmt, so entwickelt sich ein angenehmer Ananasgeruch, bei Gegenwart anderer Fettsäuren ein gemischter Obstgeruch (Buttersäure-Aethyläther). — Mit Salpetersäure gekocht, geht sie in Bernsteinsäure über. — Hypermanganat wird von ihr zersetzt, besonders in alkalischer Lösung unter Bildung von Oxalsäure und Abscheidung von Manganhyperoxyd.

Die Buttersäuresalze oder Butyrate haben rein und im trocknen Zustande keinen Geruch, feucht oder in Auflösung, besonders aber nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, riechen sie nach Buttersäure. Sie sind meist in Wasser und Weingeist löslich, auch krystallisirbar. Sie haben die Eigenthümlichkeit des Kampfers, auf Wasser gelegt zu rotiren. Die Lösungen zersetzen sich allmählig an der Luft unter Freiwerden von Buttersäure. Das Silbersalz, $AgO,C^8H^7O^3$, bildet einen aus weissen glänzendem Schüppchen bestehenden Niederschlag, welcher schwer in Wasser löslich ist.

Zur Abscheidung der Buttersäure unterwirft man die mit verd. Schwe- versetzte Substanz der Destillation, sättigt das nach Buttersäure

riechende Destillat unter Erwärmen mit Kalkcarbonat oder Natroncarbonat, trocknet ein und zersetzt den Rückstand mit einer entsprechenden Menge 25 proc. Salzsäure. Die Buttersäure scheidet in der Kälte in ölförmigen Tropfen auf der Oberfläche ab, wo man sie mit Aether aufnimmt und durch freiwilliges Verdunsten des Aethers isolirt. Man kann auch das Destillat mit trocknem zerriebenem oder frischgefälltem (dem Gewicht nach bestimmten) Wismuthoxydhydrat im starken Ueberschuss schütteln und digeriren, den Bodensatz in der erkalteten Flüssigkeit sammeln und durch Behandlung mit conc. Salzsäure zersetzen, um die Abscheidung wie vorhin zu bewirken, oder man trocknet den Wismuthoxydniederschlag im Wasserbade und multiplicirt sein Mehrgewicht mit 1,1286, um das Gewicht von $C^8H^7O^3$, oder mit 1,2571, um das Gewicht von $HO,C^8H^7O^3$ zu erfahren. Auf 1 Säure sind mindestens 10 trocknes Wermuthoxydhydrat zu verwenden.

Chinagerbsäure, Chinagerbstoff, $2HO,C^{14}H^8O^9$ (*Acidum cinchotannicum*) kommt hauptsächlich in den Chinarinden*), wahrscheinlich auch zuweilen in Theilen einiger anderer Pflanzen, jedoch stets in sehr geringer Menge vor. Sie bildet rein eine amorphe gelbliche hygroskopische, nicht bitter, aber zusammenziehend schmeckende Substanz, löslich in Wasser, Weingeist, unlöslich in Aether. — Ihre Lösungen nehmen, besonders beim Kochen, noch mehr bei Gegenwart von Alkali, begierig Sauerstoff auf, färben sich dunkel rothbraun und die Chinagerbsäure geht in das in kaltem Wasser unlösliche Chinaroth über (Reaction zur Erkennung von Chinaaufgüssen und Chinaextraktlösungen). — Mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen graugrünen Niederschlag. — Brechweinstein fällt sie kaum; — sie fällt aber Leim, Albumin, Stärkemehl. — Die ammoniakalische Lösung färbt sich schnell braun. — Schwefelsäure oder Salzsäure fällen sie nur aus der concentrirten Lösung, damit Verbindungen eingehend. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure zerfällt sie in Chinaroth und Zucker (*Rembold*). — Bei der trocknen Destillation giebt sie Brenzcatechin und Phenylalkohol (Carbolsäuregeruch). — Mit Bleiacetat oder Bleiessig giebt sie einen in Wasser unlöslichen Niederschlag, aus welchem sie durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann.

Chinaroth (? $C^{12}H^7O^7$ oder $C^{14}H^8O^6$) kommt theils fertig in der Chinarinde vor und entsteht aus der Chinagerbsäure (vergl. vorstehend). Es bildet eine geruch- und geschmacklose, braunrothe Masse, zerrieben ein rothes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, Essigsäure und den Alkalien, damit dunkelrothe Flüssigkeiten gebend. Es giebt mit Eisenoxydsalzlösungen keine abweichende Färbung und geht mit Kalk, Baryt und Bleioxyd in Wasser und Weingeist unlösliche Verbindungen ein. Daher wird es durch weingeistige Bleizuckerlösung vollständig aus seinen

*) z. B. in der Calisaya-China zu circa 3 Proc., in der rothen China selbst über 3 Proc. in den geringeren Chinarinden zu 0,5 – 1,0 Proc.

weingeistigen oder ammoniakalischen Lösungen abgeschieden. Salz- oder Schwefelsäure scheiden es aus der ammoniakalischen Lösung ab. Letztere fällt Kalk-, Magnesia- und Thonerde aus deren Salzlösungen, so auch Brechweinstein als rothe Niederschläge.

Chinovaroth ist ein paralleles Product aus der Chinovagerbsäure, einem Bestandtheil der Chinanova-Rinde.

Chinasäure, $HO,C^{14}H^{11}O^{11}$ (*Acidum chinicum*), kommt in den echten Chinarinden an Kalk gebunden zu 5—8 Proc. vor, findet sich aber auch in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut (*Vaccinium Myrtillus*), *Galium Mollugo*, Paraguaythee, in Bärentraubenblättern, Heidekraut, Rhododendronarten etc. Sie bildet rein und krystallisirt grosse farblose Tafeln, welche bei 161° schmelzen und zu einer amorphen Masse erstarren. Sie ist in 2,5 Th. Wasser von 9°, in weniger kochendem Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Die Lösung reagirt und schmeckt sauer. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links, eine gekochte Lösung jedoch weit weniger. — Bei der trocknen Destillation der Chinate entsteht Ameisensäure und Chinon. Leichter erhält man das Chinon (siehe den folgenden Artikel) bei der Destillation der Chinasäure oder ihrer Salze mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure und Braunstein. Das Destillat ist daher gelb oder gelbe Chinon-Krystalle setzen sich zugleich als Sublimat an. Chinonlösung färbt sich durch Ammon schwarzbraun, durch Chlorwasser hellgrün, färbt ferner, wenn nicht zu verdünnt, die Haut braun und hat einen zu Thränen reizenden Geruch. Durch diese Reaction ist die Gegenwart der Chinasäure leicht und sicher nachzuweisen (Kaffeegerbsäure soll auch Chinon geben). — Die wässrige Chinasäurelösung mit Bleihyperoxyd erwärmt entwickelt Kohlensäure unter Entstehung von Hydrochinon (siehe unter Chinon). — Die Chinasäure verhindert die Fällung einiger Metalloxyde durch Alkalien. — Auf Eisenchlorid reagirt sie nicht, aber mit Kalichlorat und Salzsäure oder mit Braunstein und verd. Schwefelsäure behandelt giebt sie in wässriger nicht saurer Lösung mit wenig Eisenchlorid die charakteristische chromgrüne Farbenreaction der Carbohydrochinonsäure. Setzt man zu einer wässrigen Chinasäurelösung tropfenweise so viel Brom, als gelöst wird, beseitigt den gebildeten Bromwasserstoff mit Bleicarbonat, dunstet das Filtrat zur Syrupdicke ein und behandelt dieses mit Aether, so nimmt derselbe die entstandene Carbohydrochinonsäure *) auf.

Die Chinasäuresalze oder Chinate sind in Weingeist nicht löslich und werden aus ihren concentrirten Lösungen durch Weingeist ausgefällt. Das Kali- und Ammonsalz sind syrupartig. Das Kalksalz kry-

---

*) Die wässrige Carbohydrochinonsäurelösung bringt mit der geringsten Menge Eisenchlorid eine intensiv chromgüne Farbenreaction hervor, welche beim Kochen der Flüssigkeit nicht verschwindet, wohl aber durch einen Eisenchloridüberschuss oder durch Säuren. Die löslichen Salze dieser Säure werden durch Eisenchlorid zuerst violett, dann purpurviolett und endlich chromgrün tingirt.

stallisirt gut ($CaO,C^{14}H^{11}O^{11} + 10\ HO$), verwittert an der Luft und verliert bei 120° sein ganzes Krystallwasser. Das neutrale Bleisalz ist in Wasser löslich, das mit Bleiessig gefällte basische kaum löslich. Das Silbersalz ist weiss und wird durch die Wärme des Wasserbades nicht zersetzt.

Chinasäure-Aether, in weingeistiger Verdünnung als Medicament empfohlen, ist von bitterem Geschmack und schwach aromatischem Geruche, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Durch Aetzkali zersetzt, lassen sich mit dem Kalichinate alle Chinasäurereactionen bewirken.

Chinon, $C^{12}H^{4}O^{4}$, Product aus der Destillation der Chinasäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Je nach der Menge vorhandenen Wassers destillirt es theils mit Wasser als gelbe Flüssigkeit über, theils setzt es sich in goldgelben Nadeln im Retortenhalse als Sublimat an. Es ist ein neutraler Körper, löst sich schwer im Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Es ist flüchtig und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 115,7° schmilzt es, bei 115,2° erstarrt es krystallinisch. Der Geruch reizt zu Thränen, es scheint aber nicht giftig zu sein. Die Haut färbt es dauernd braun. In den meisten Metallsalzlösungen erzeugt es keine charakteristischen Reactionen. Feuchte Krystalle des Chinons auf Aetzkali oder Aetzkalk gelegt färben diese an den Berührungsstellen blau. In trocknem Ammongase verwandelt sich das Chinon in ein smaragdgrünes krystallinisches Pulver (Chinonamid), welches mit Wasser eine vorübergehend schwarze Lösung giebt. Die wässrige Chinon-Lösung, besonders die alkalische, färbt sich an der Luft braun, und setzt Humussubstanz ab. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in farbloses Hydrochinon, Schwefelwasserstoff fällt anfangs Flocken des Sulfhydrochinons, welche in der Wärme in gelbes Sulfhydrochinon übergehen. Ammonsulfhydrat erzeugt letzteres alsbald.

Da man von den Pflanzen und Pflanzentheilen, aus welchen man bei der Destillation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Chinon erhält, vermuthen kann, dass sie Chinasäure enthalten, und man bei Untersuchung der Geheimmittel nicht selten Gelegenheit hat, Chinon zu beobachten, so mögen die Namen der Pflanzen und Pflanzentheile, aus welchen man bisher bei Anwendung vorerwähnter Destillation Chinon erlangte, einen Platz erhalten: Echte Chinarinden, *China nova surinamensis*, *Arctostaphylos officinalis*, *Calluna vulgaris*, *Coffea Arabica*, *Cyclopia latifolia*, *Fraxinus excelsior*, *Galium Mollugo*, *Hedera Helix*, *Ilex Aquifolium*, *Ilex Paraguayensis*, *Ligustrum vulgare*, *Pyrola umbellata*, *Quercus Ilex*, *Quercus Robur*, *Rhododendron ferrugineum*, *Ulmus campestris*, *Vaccinium Myrtillus*.

Citronensäure, $3HO,C^{12}H^{5}O^{11}$ (*Acidum citricum*), findet sich frei in reichlichster Menge in den Citronenfrüchten, aber auch theils frei, theils an Kalk, Kali, Magnesia gebunden, in den Früchten und anderen Theilen vieler Pflanzenarten, gewöhnlich begleitet von Aepfelsäure, Weinsäure. (Siehe weiter unten). — Sie krystallisirt in grossen, geruchlosen, sauer schmeckenden, farblosen, durchsichtigen Krystallen, je nach den Temperatur- und Concentrations-Verhältnissen der Lösungen mit 1 und 2 Aeq. Krystall-

wasser; die Krystalle lösen sich in 0,75 Th. kaltem und noch weniger heissem Wasser, in 1,5 Th. 90proc. Weingeist, auch in Aether, welcher wasser- oder weingeisthaltig ist, so wie in weingeisthaltigem Chloroform. — Beim Erhitzen bis zu circa 175° hinterbleibt Aconitsäure*). — Beim Erhitzen und Verkohlen an der Luft stösst die Citronensäure nicht den Geruch nach verkohlendem Zucker aus. — Frei in Lösung oder mit Ammon neutral oder ammoniakalisch gemacht wird sie bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorcalcium oder Kalkwasser nicht gefällt (Unterschied von der Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure), fällt aber sofort beim Kochen der Mischung als Kalkcitrat ($3CaO, C^{12}H^5O^{11}+4HO$) in Form eines weissen Niederschlages aus (charakteristisches Verhalten der Citronensäure und zum Untersch. von der Aepfelsäure), welcher Niederschlag unlöslich ist in Kalihydratlösung, wenig löslich in kaltem Wasser und Ammonsalzlösungen, leichtlöslich in freien Säuren, sowie in Kupferchlorid (Untersch. von Kalktartrat). — Bleiacetat, im Ueberschuss einer weingeistigen Citronensäurelösung oder einer mit Essigsäure angesäuerten Citratlösung zugesetzt, erzeugt einen weissen, in Wasser fast unlöslichen, in Weingeist unlöslichen, in freier Citronensäure, neutralem Ammoncitrat, selbst in stark ammoniakalischer Ammoncitratlösung löslichen Niederschlag ($3PbO,C^{12}H^5O^{11}+HO$). (Bleimalat ist in neutraler Ammonmalatlösung nicht löslich). — Citronensäure verhindert die Fällung des Eisenoxyds und anderer Oxyde der Schwermetalle durch Alkali. — Die wässrige Lösung der freien reinen Säure entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur Kalihypermangatlösung langsam, die mit geschmolzenem Aetzkali übersättigte Säure in der Kälte sehr langsam, färbt sich jedoch beim Erwärmen oder Erhitzen bis zum Kochen grün (Untersch. von der Weinsäure, welche in kalischer Lösung Hypermanganat unter Ausscheidung von Manganhyperoxyd entfärbt). — Die mit Weingeist versetzte Lösung der freien Säure mit Kaliacetat versetzt, giebt keinen krystallinischen Niederschlag (Untersch. von Weinsäure, Traubensäure). — Mit conc. Schwefelsäure übergossen findet keine Färbung statt. — Verdünnte Salpetersäure ist auch in der Kochhitze ohne verändernden Einfluss, conc. Salpetersäure verwandelt die Citronensäure in der Kochhitze langsam in Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und Kohlensäure.

Die Citronensäuresalze oder Citrate der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich, in starkem Weingeist unlöslich. Die neutralen Citrate der Erden existiren in zweierlei Form, als amorphe und krystallinische. Letztere entstehen aus den ersteren bei langer Aufbewahrung oder unter Einfluss der Wärme und sind nicht oder beinahe nicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Die neutralen Citrate der Schwermetalle sind meist in Wasser unlöslich, aber leichtlöslich in überschüssiger Citronensäure, den Lösungen der Alkalicitrate (unter Bildung leicht lös-

---

*) Aconitsäure (Equisetsäure, Achilleasäure), $C^{12}H^6O^{12}$, findet sich natürlich, gewöhnlich an Kalk gebunden, in *Aconitum*, *Equisetum*, *Delphinium Consolida*,

licher Doppelcitrate) und dann besonders in einem Ueberschuss alkalischer Flüssigkeiten und Aetzammon. Dieser Umstand ist die Ursache, warum die Citronensäure die Fällung vieler Schwermetalloxyde, z. B. des Eisenoxyds, durch alkalische Salze und Alkalien verhindert.

Die Wägung der Citronensäure geschieht als Kalkcitrat, durch Fällung aus der neutralen Lösung mit Chlorcalcium bewirkt und durch Kochen aus seinem amorphen in den unlöslichen krystallinischen Zustand übergeführt; oder als Barytcitrat, durch Fällen der mit Kali neutral gemachten, kochendheissen Lösung mit Chlorbaryum, Auswaschen des Niederschlages mit Weingeist. Das Kalk- oder Barytcitrat wird bei 120—150° ausgetrocknet und gewogen. — $3CaO,C^{12}H^{5}O^{11} \times 0,66266 = C^{12}H^{5}O^{11}$, oder $\times\ 0,8434 = 3HO,C^{12}H^{5}O^{11} + 2\ HO$. — $3BaO,C^{12}H^{5}O^{11} \times 0,418251 = C^{12}H^{5}O^{11}$, oder $\times\ 0,53232 = 3HO,C^{12}H^{5}O^{11} + 2HO$. — Vor der Fällung müssen aus der Lösung alle diejenigen Substanzen beseitigt werden, welche Einfluss auf den Kalk- oder Barytniederschlag haben.

Vergiftung. Die freie Citronensäure in ungelöster Form oder als concentrirte Lösung in Mengen von 10—12 Gm. wirken giftig und erzeugen heftige Koliken, können sogar in noch grösserer Menge den Tod herbeiführen. Bei Untersuchungen werden Mageninhalt, Contenta, Erbrochenes mit Weingeist extrahirt, der Auszug auf ein geringes Volum gebracht, mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt, das eingeengte Filtrat mit einem gewissen Quantum getrockneten Barytcarbonats versetzt, eingetrocknet, bei circa 120° ausgetrocknet und gewogen. Das Mehrgewicht des verwendeten Barytcarbonats mal 2,121213 genommen ergiebt die Menge der durch Baryt gebundenen, 5 Aeq. Wasser haltenden käuflichen Citronensäure. Da die Barytmenge bekannt ist, so kann die Zersetzung des Barytcitrats durch Schwefelsäure genau bemessen und die Citronensäure isolirt werden. Die Citronensäurelösung lässt man an einem Orte von circa 40° C. langsam abdunsten, und man erhält die Säure auf diese Weise in gut ausgebildeten Krystallen, welche als Corpus delicti dem Protocoll beizugeben sind.

Die Citronensäure findet sich und ist nachgewiesen in:*)

Aconitum Lycoctonum
Allium Cepa (Zwiebel)
Asarum Europaeum (Wzl.)
Asperula odorata
Brassica (Runkelrübe)
Calluna vulgaris (Salisb.)
Capsicum annuum (Fr.)
Citrus medica (Fr.)

Helleborus niger, *Achillea Millefolium* etc. Sie ist eine farblose, in Warzen krystallisirende, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, rein sauer schmeckende Säure, welche frei mit Chlorzink und Quecksilberoxydulnitrat Fällungen giebt, aber nicht mit Baryt-, Kalk-, Blei-, Kupfer-, Eisenoxyd- und Quecksilberoxyd-Salzen. In neutraler Lösung (Aconitate der Alkalien und Erden) giebt sie mit Blei-, Silber- und Eisenoxydsalzen Niederschläge.

*) Wo der Pflanzentheil nicht bemerkt ist, ist die Citronensäure im Kraut oder den Blättern gefunden. Fr. ist Abkürzung für Frucht, Wzl. für Wurzel.

Citrus Aurantium (Fr.)
Clematis Flammula (Splint)
Coffea Arabica (Kaffeebohnen)
Convallaria majalis
Convallaria multiflora
Crataegus Aria (Fr.)
Dahlia pinnata (Knollen)
Evonymus Europaeus (Samenkapseln)
Fragaria Vesca (Fr.)
Galium Aparine
Galium verum
Helianthus tuberosus (Knollen)
Isatis tinctoria
Iuglans regia (grüne Fruchtschalen)
Ledum palustre
Nicotiana Tabacum
Physalis Alkekengi (Fr.)
Pinus silvestris (Blätter)
Prunus Cerasus (Fr.)
Prunus Padus (Fr.)
Quercus (Eichelfrüchte)
Ribes Grossularia (Fr.)
Ribes rubrum (Fr.)
Richardsonia scabra St. Hil. (Wzl.)
Rosa canina (Fr.)
Rubia tinctorum (Wzl.)
Rubus Idaeus (Fr.)
Rubus Chamaemorus (Fr.)
Sambucus racemosa (Fr.)
Solanum Dulcamara (Fr.)
Solanum Lycopersicum (Fr.)
Sorbus Aucuparia (Fr.)
Tamarindus Indica (Fr.)
Vaccinium Myrtillus (Fr.)
Vaccinium Oxycoccos (Fr.)
Vaccinium Vitis Idaea (Fr.)
Vitis silvestris Gmel. (Fr.)
Vitis vinifera (Frühlingssaft)

Citronensäure des Handels bildet farblose durchsichtige geruchlose Krystalle, zuweilen mit einem schwachen Anfluge der Verwitterung. Sie kann mit Schwefelsäure, Kalksulfat, Magnesia, Kupfer, Blei verunreinigt, mit Weinsäure verfälscht, mit Oxalsäure verwechselt sein. Zu ihrer Prüfung sammelt man mehrere Krystalle, zerkleinert sie und löst von denselben 10 Gm. in 20 CC. oder Gm. dest. Wasser unter Beihilfe einer Weingeistflamme. Die Lösung zeigt, wenn sie farblos und klar ist, auf eine sehr reine Säure. Gewöhnlich hat die Lösung einen schwach gelb-

lichen Stich und ist unbedeutend trübe. Diese Lösung verdünnt man mit einem gleichen oder etwas grösseren Volum dest. Wasser und verwendet davon zu den einzelnen Proben. — Einige Tropfen Chlorbaryumlösung zeigen durch eine weissliche Trübung Schwefelsäure und Kalksulfat an. Die gewöhnliche Citronensäure ist von Kalksulfat selten ganz frei, nur darf der Gehalt davon nicht zu stark und die Trübung durch Chlorbaryum keine milchige sein. Eine mit freier Schwefelsäure verunreinigte Citronensäure bildet stets feucht anzufühlende Krystalle. — Einer anderen Menge der kalten Lösung setzt man einige Tropfen Chlorcalcium hinzu und wartet mehrere Minuten. Je nach der Menge gegenwärtiger Oxalsäure ensteht früher oder später eine Trübung. Eine Oxalsäure enthaltende Citonensäure ist zu verwerfen, bei starkem Oxalsäuregehalt ist sie sogar giftig. — Durch Kalichromatlösung erfolgt Trübung, wenn eine Verunreinigung mit Blei vorliegt. Ist dieselbe nur gering, so erfolgt sie beim Stehen der Mischung erst nach 20—30 Minuten. — Kupfer lässt sich durch Ferrocyankalium nachweisen. Eine röthlichbraune Färbung, welche bei Spuren Kupfer eintritt und gegen ein weisses Papier gesehen gut erkannt wird, macht die Citronensäure für den gewöhnlichen Gebrauch nicht verwerflich. Eine Spur Kupfer entdeckt man auch durch eine blanke Zinkstange, welche man auf eine Stunde in die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Säurelösung stellt (Bd. I, S. 334). — Magnesiacitrat setzt sich theils in der Lösung der Säure in absolutem Weingeist ab, theils weist man es nach der Uebersättigung mit Ammon durch Ammonphosphat nach. — Eine häufige Verfälschung ist Weinsäure. Man versetzt die Citronensäurelösung mit etwas Kaliacetat und circa einem Viertel Volum Weingeist, wodurch bei Anwesenheit von Weinsäure die Abscheidung von krystallinischem Weinsteinpulver nicht auf sich warten lässt. Wichtig ist die Erkennung der Beimischung von Weinsäurekrystallen zu der Citronensäure. Man kann zwei Methoden einschlagen. Die erste erfordert eine Auflösung von 4 Gm. geschmolzenem Aetzkali in 60 CC. Wasser, vermischt mit 30 CC. 90proc. Weingeist. Mit dieser Lösung bedeckt man den Boden eines gläsernen Tellers mit ebenem Boden in circa 0,6 Centim. hoher Schicht und legt in die Flüssigkeit in gewisser Ordnung und 3—5 Centim. von einander entfernt einzelne Krystalle der zu untersuchenden Säure. Man lässt den Teller an einem Orte in möglichster Ruhe und bewahrt ihn vor Erschütterung. Nach 2—3 Stunden findet man die Citronensäure grössten Theils gelöst oder vollständig gelöst, an ihrer Stelle ein zartes, staubähnliches, weisses, unbedeutendes Fleckchen zurücklassend. Der Weinsäurekrystall erscheint dagegen nur zu einem geringen Theile gelöst, weisslich trübe, von einem Barte weisslicher spiessiger Krystallchen eingefasst und von einem Haufwerk kleiner aneinanderliegender Krystallgruppen oder einer dünnen, jedoch breiten Krystallschicht umgeben. Die Citronensäurekrystalle erscheinen nach mehreren Minuten der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit klarer und durchsichtiger, die Weinsäurekrystalle trüber und weisslich. — Die zweite Methode besteht darin, eine verdünnte durchsichtige Schicht Kalihypermanganatlösung, welche mit Aetzkali stark alkalisch gemacht ist, in circa 0,5 Centim. hoher Schicht auf einen weissen flachen Porcellanteller auszugiessen und in diese in Ruhe

befindliche Flüssigkeitsschicht in 3—4 Centimeter weiten Entfernungen Krystalle zu legen, so dass deren Höhe mit dem Flüssigkeitsniveau ziemlich abschliesst oder darüber hinwegragt. Man lässt unter Vermeidung jeder Erschütterung 1—2 Stunden stehen. An der Stelle der Weinsäurekrystalle werden sich in der Flüssigkeitsschicht gelbe oder farblose Flecke befinden, auch sind die Weinsäurekrystalle gewöhnlich nicht in Lösung übergegangen, dagegen zeigt die Flüssigkeit, wo Citronensäurekrystalle liegen, eine grüne Farbe mit einem Stich ins Violette und die Citronensäurekrystalle sind auch gewöhnlich gelöst, wenn sie nicht zu gross waren.

Essigsäure, $HO,C^4H^3O^3$ (*Acidum aceticum*), findet sich im Pflanzenreich häufig, theils frei, theils an Kalk oder Kali gebunden, besonders in baumartigen Gewächsen, im Thierreich in den Muskeln, der Milz, im Blute bei Leukaemie, in der Galle, dem Schweisse, im Erbrochenen, im Magensafte bei Dispepsie etc., immer nur in geringen Mengen. Sie entsteht hauptsächlich aus Proteïnstoffen, Kohlehydraten, einigen anderen Pflanzensäuren (Weinsäure, Citronensäure), verdünntem Weingeist etc. durch Oxydation, Verwesung, Gährung, trockne Destillation, wobei in manchen Fällen auch andere organische Säuren gebildet werden. — Die Essigsäure krystallisirt nur als einfaches Hydrat in grossen Blättern oder zu krystallinischen durchscheinenden Massen, welche über $+17^0$ schmelzen. Geschmolzen oder mehr Wasser enthaltend bildet sie eine farblose, stechendsauer schmeckende und riechende, als einfaches Hydrat ätzende und auf der Haut Blasen erzeugende, flüchtige, bei 119^0 siedende Flüssigkeit, in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Weingeist, Glycerin, Salzlösungen etc. Im Hydratzustande oder höchst concentrit ist sie mischbar mit Chloroform und Aether, sowie ein Auflösungsmittel für ätherische Oele. (Propionsäure hat einen ähnlichen Geruch wie Essigsäure).

Ihre Salze oder deren concentrirte Lösungen, mit conc. Schwefelsäure übergossen, entwickeln Essigsäuregeruch, Essigsäuredämpfe, erkennbar durch die Nebel um einen mit Ammon befeuchteten Glasstab. — Essigsäure oder Acetate und deren Lösungen, mit Weingeist und conc. Schwefelsäure übergossen und erwärmt, entwickeln den Geruch nach Essigäther. — Essigsäure, vorher mit Alkali neutralisirt, oder neutrale Acetate werden in ihren Lösungen durch Eisenoxydsalz dunkelroth gefärbt (Ameisensäuresalze geben dieselbe Reaction mit Eisenoxydsalz), welche Färbung aber auf Zusatz von verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure wieder verschwindet (Unterschied von der Meconsäure). Auf Zusatz von überschüssigem Aetzammon oder Alkali fällt aus dieser Lösung alles Eisenoxyd als Hydrat aus (Untersch. von Citronensäure, Weinsäure, Aepfelsäure). — Kalihypermanganat wird durch reine und verdünnte Essigsäure nicht zersetzt. — Die Ueberführung in Kakodyloxyd und die Erkennung kleiner Spuren Essigsäure an dem characteristischen Geruch dieser Verbindung (Bd. I. S. 390) lassen auch einige andere Säuren der Fettsäurereihe, z. B. Buttersäure, zu. Man erhitzt in einem engen kurzen Reagircylinder ein circa 2 Stecknadelköpfe grosse Menge des trocknen Acetats mit einem halben Volum Arsenigsäurepulver. — Auf Silbersalz wirkt die Essigsäure nicht reducirend (Untersch. von der Ameisensäure). Freie

Essigsäure, auch einige neutrale Acetatverbindungen, verändern die Farbe des Lackmus in Violett, welche Eigenthümlichkeit in der Sättigungsanalyse die Erkennung der Endreaction sehr erschwert, jedenfalls ist aber der Eintritt der rein blauen Farbe als Punkt der völligen Sättigung der Essigsäure anzusehen. Curcumapapier bietet als Indicator weniger Schwierigkeit, indem es in der sauren oder neutralen Flüssigkeit gelb bleibt, in der alkalischen sich bräunt (einen braunen Rand ansetzt).

Die Essigsäuresalze oder Acetate sind meist leicht löslich in Wasser (schwerlöslich ist Silberacetat und Quecksilberoxydulacetat), meist auch in Weingeist löslich. Beim Erhitzen entwickeln sie Acetongeruch.

Die Abscheidung und Trennung der Essigsäure geschieht durch Destillation mit Wasser oder aus dem Acetat durch Destillation mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Ameisensäure destillirt diese zugleich über. Die Trennung beider Säuren vergl. unter Ameisensäure, S. 91. Bei Gegenwart von Ameisensäure, Buttersäure und ähnlichen anderen Fettsäuren, welche gleichzeitig überdestilliren, digerirt man das Destillat mit einem Ueberschuss durch Ammon gefällten Bleioxydhydrats, lässt erkalten und filtrirt. den Bleisalzrückstand mit wenig Wasser nachwaschend. Bleisubacetat ist neben Spuren der anderen Bleisalze im Filtrate und kann nach der Zersetzung mit Schwefelsäure filtrirt nochmals der Destillation unterworfen werden, oder man neutralisirt dieses Filtrat mit Natron, concentrirt und unterwirft es mit soviel wenig verdünnter Schwefelsäure der Destillation, als zur Zersetzung der kleinen Mengen Butyrat ausreicht. Es destillirt dann Buttersäure zuerst ab. Man setzt wiederum etwas Schwefelsäure zur Zersetzung des Valerianats hinzu und destillirt. Endlich zersetzt man das unberührt gebliebene Natronacetat mit einem Ueberschuss verd. Schwefelsäure und destillirt wässrige Essigsäure ab.

Eisessig, Essigsäurehydrat (*Acidum aceticum glaciale, Acetum glaciale*), des Handels ist eine farblose, stechend riechende, auf der Haut Blasen erzeugende Flüssigkeit von 1,058—1.063 spec. Gew., welche bei + 5 bis 10° ganz oder zum grössten Theile eisähnlich erstarrt. Sie soll das einfache Hydrat ($=HO,C^4H^3O^3$) sein und 15 Proc. Wasser enthalten, sie enthält aber gewöhnlich mehr, selbst bis zu 19 Proc. Wasser. Sie ist das einfache Hydrat, wenn 10 Gm. der Säure mit einem 6fachen Volum Wasser verdünnt 16,4 Gm. trocknes Barytcarbonat oder 3,3 Gm. gebrannte Magnesia lösen. Die 7te Auflage der Preuss. Pharmakopöe fordert diese Essigsäure von der Stärke, dass 10 Th. vermögen 1 Th. Citronenöl zu lösen. — Theils Verunreinigungen, theils Verfälschungen sind: Schwefelsäure, Schwefligsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Salze, Metallsalze, Chloressigsäure, Zucker, Empyreuma.

Die mit Wasser verdünnte und mit Natroncarbonat neutralisirte oder alkalisch gemachte Essigsäure giebt eine geruchlose Lösung (Empyreuma) und wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Metalloxyde). Die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Säure, mit Kalihypermanganat tingirt, verändert ihre Farbe im Verlaufe einer Stunde nicht

(Schwefligsäure, Zucker, Empyreuma), auch entstehen darin durch Barytsalzlösung (Schwefelsäure) und Sibernitrat (Salzsäure) keine Trübungen. Salpetersäure erforscht man durch Indigolösung. Chloressigsäure, bei Abwesenheit von Salzsäure, ermittelt man durch Neutralisation der Essigsäure mit Natroncarbonat, Eindampfen, Glühen de Rückstandes, Auflösen desselben in stark verdünnter Salpetersäure, Filtras tion und Versetzen mit einigen Tropfen Sibernitratlösung.

Concentrirter Essig, verdünnte Essigsäure (*Acetum concentratum, Acidum aceticum dilutum*), der Phormakopöen soll ein spec. Gew. von 1,038 bei 15° C. haben und 29 Proc. Essigsäurehydrat enthalten. Man prüft den Säuregehalt entweder mittelst einer Normalalkalilösung oder man versetzt 10 Gm. des conc. Essigs mit 0,96 Gm. gebrannter Magnesia, welche gelöst werden müssen, während ein weiterer Zusatz von 0,05 Gm. derselben Magnesia ungelöst bleibt. Gleiche Gewichstmengen der officinellen Kalicarbonatlösung von 1,337 spec. Gew. und des conc. Essigs mit 29 Proc. Essigsäurehydratgehalt neutralisiren sich gegenseitig, denn sie haben gleiche Aequivalentgewichte (207). Verunreinigungen und Verfälschungen werden wie beim Essigsäurehydrat nachgewiesen. Die aus Holzessig dargestellte Säure enthält (nach *Wittstein*) mitunter einen rothen Farbstoff, erkennbar an der rothen Färbung des Niederschlages nach Zusatz von in Kalihydratlösung gelösten Alaunerdephosphats.

Essig (*Acetum crudum*) kommt von verschiedenem Essigsäuregehalt, farblos oder gelblich oder bräunlich gefärbt in den Handel. Essigsprit enthält z. B. 8—10 Proc., Weinessig 5—6 Proc., Branntwein-, Bier-, Malz-, Getreide-, Rüben-, und Holzessig 3,5—5 Proc. Essigsäurehydrat. Ein guter Essig muss klar sein, angenehm sauer riechen und schmecken. Spuren Aldehyd und Essigäther bilden gewöhnlich sein Arom. Zum Färben des Essigs benutzt man gewöhnlich Caramellösung (Zuckertinktur). Je nach dem Material, woraus er bereitet ist, enthält er verschiedene Extractivstoffe und Salze, welche im Brunnenwasser vorkommen, zuweilen auch Zucker, oft bis zu 1 Proc. Kochsalz.

Stärke des Essigs. Die Prüfung auf Säuregehalt geschieht wegen Nichtanwendbarkeit aräometrischer Proben mittelst acidimetrischer Normalflüssigkeiten, wie Normal-Kali oder Normal-Ammon (Bd. I, 23 und 24). Behufs der Procentbestimmung an Essigsäureanhydrid oder Essigsäurehydrat würde man für die Prüfung entweder 5,1 oder 6,0 Gm. Essig verwenden. Da die Wägung dieser kleinen Mengen in der gewöhnlichen Praxis weniger genau ausfallen, so nimmt man nicht $^1/_{10}$ Aeq. sondern ein ganzes Aequivalent, hat aber dann das Resultat mit 10 zu dividiren. Man giebt also 51 oder 60 Gm. des Essigs in ein Becherglas, welches auf ein weisses Papier oder in eine weisse Porcellanschale gestellt ist, versetzt mit einigen CC. blauer Lackmustinktur und lässt von der Normal-Alkalilösung unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zufliessen, bis die blaue Färbung der Essigsäureflüssigkeit deutlich zum Vorschein kommt.

Wurden nun bei 51 Gm. Essig 55 CC. Normalalkali verbraucht, so enthält der Essig $\frac{55}{10}$ = 5,5 Proc. Essigsäureanhydrid. Zu 60 Gm. desselben Essigs würden 64,7 CC der Normal-Alkalilösung verbraucht werden und ergeben, dass der Essig $\frac{64,7}{10}$ 6,47 Proc. Essigsäurehydrat enthält. 5,5 Essigsäureanhydrid und 6,47 Essigsäurehydrat sind unter sich gleich oder aequivalent. Wer nicht für die Maassanlyse eingerichtet ist, kann in folgender Weise verfahren: Man setzt zu 100 Gm. des erwärmten Essigs von einer gewogenen Menge gebrannter Magnesia allmählig und so lange unter Schütteln hinzu, als davon gelöst wird. Die gelöste Quantität Magnesia mit 3 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt an Essigsäurehydrat, oder das Magnesiaquantum mit 2,55 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt an Essigsäureanhydrid. 100 Gm. Essig mit 5 Proc. Säurehydrat würden 1,66 Gm. gebrannter Magnesia lösen, respective sättigen, denn 1,66×3=4,99.

100 Gm. des Essigs mit 5 Proc. Säurehydratgehalt würden ferner 17 Gm. einer Kalicarbonatlösung von 1,334 spec. Gew. zur Sättigung erfordern.

Verfälschungen des Essigs. Freie Salzsäure oder freie Salpetersäure sind sehr seltene, jetzt vielleicht nicht mehr vorkommende Verfälschungen. Diese Säuren wären durch fractionirte Destillation zu sammeln. Man giebt 1 Liter des Essigs in eine geräumige Retorte, destillirt zuerst a) 500 CC., dann b) 250, zuletzt c) 225 CC. ab. In dem Destillat *b* werden sich schon starke Spuren, im Destillat *c* der grössere Theil einer oder der anderen Säure nachweisen lassen. Die im Essig vorhandenen Chloride oder Nitrate werden hierbei nicht zersetzt. — Weinsäure oder Weinstein kommen in dem durch Gährung erzeugten Essig gewöhnlich, wenn auch in unerheblichen Mengen (circa 0,05 Proc. Weinstein) vor; in anderen Essigarten findet man sie nur in Spuren oder gar nicht. Weinsäure- oder Weinsteinmengen über 0,5 und 0,75 Proc. sind als Verfälschungen anzusehen. Man verdampft 0,5—1 Liter oder 0,5—1 Kilog. des Essigs in einem Porcellangefäss auf $^1/_{10}$ Volum ein, verdünnt den Rückstand in einer Flasche mit einem dreifachen Volum 90proc. Weingeist, lässt einige Stunden absetzen und filtrirt (Filtrat A). Der Bodensatz wird gegenwärtigen Weinstein enthalten, das Filtrat die freie Weinsäure. Der Rückstand im Filter mit Weingeist ausgewaschen wird für sich noch feucht mit einem warmen Gemisch aus gleichen Theilen Wasser, Weingeist und 10proc. Aetzammon übergossen und ausgewaschen das Filtrat bis zur Verjagung des freien Ammons abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Essigsäure sauer gemacht, mit 60proc. Weingeist aufgenommen und bei Seite gestellt. Es setzt sich darin der Weinstein ab. Das obige Filtrat A wird mit Kaliacetatlösung versetzt, mit Essigsäure stärker sauer gemacht und bei Seite gestellt. Alle Weinsäure fällt als Weinstein aus. Das Gewicht des im Wasserbade getrockneten Weinsteins mit 0,8 multiplicirt ergiebt die Gewichtsmenge krystallisirter Weinsäure. — Oxalsäure (Zuckersäure des Handels) macht den Essig

giftig. Man übersättigt den Essig mit Aetzammon und versetzt mit Chlorcalciumlösung. — Freie Schwefelsäure (kleine Mengen Sulfate, aus dem Wasser herstammend, enthält fast jeder Essig) findet man, wenn man den Essig bis fast zur Syrupdicke einengt, diesen Rückstand mit einem 3fachen Vol. Weingeist mischt, nach einer Stunde Stehenlassen filtrirt und das Filtrat auf ein geringes Volum abgedampft und mit etwas Wasser verdünnt mit Chlorbaryum versetzt. Es darf kaum eine geringe Andeutung einer Trübung hervorgehen. Eine starke Trübung und Fällung erweist eine Verfälschung mit Schwefelsäure. *Runge's* Zuckerprobe zum Nachweis freier Schwefelsäure ist sehr gut und besteht darin, einige Tropfen des Essigs auf eine porcellanene Untertasse zu geben, ein Körnchen Zucker hineinzulegen und die Untertasse auf einen Topf zu stellen, welcher kochend heisses Wasser enthält. Reiner Essig hinterlässt einen gelblichen oder bräunlichen Fleck, bei Schwefelsäuregehalt ist der Fleck aber dunkelbraun bis schwarz. — Scharfe Pflanzenstoffe und empyreumatische Stoffe geben sich durch Geschmack und letztere auch durch den Geruch des mit Kali genau gesättigten Essigs zu erkennen. Erstere werden genauer bestimmt, wenn man von dem Essig im Wasserbade abdampft und den Rückstand auf Lippen und Zunge streicht. Scharfe Pflanzenstoffe können herrühren von Pfefferarten, Spanischem Pfeffer, Ingwer, Seidelbast, Senf.

Verunreinigungen. Diese können bestehen in Metallen wie Blei, Kupfer, Zinn, Zink. Man dampft den Essig auf $^1/_4$ Volum ein und versetzt mit einer reichlichen Menge Schwefelwasserstoff. Erfolgt irgend eine dunkle Färbung, eine Trübung oder Fällung, so ist auf eines der Metalle speciell zu untersuchen. Eine weissliche Trübung ist Schwefelzink, kann aber auch von Schwefel herrühren, wenn der Essig Eisenoxyd enthält, was eben nicht selten ist. Die Trübung würde dann aber nicht auf Zusatz von etwas Salzsäure verschwinden. — Arsenik (im Holzessig) ergiebt sich durch die *Hager*'sche Probe (Bd. I, S. 509). — Acetaldehyd oder Aldehyd ist nur in grosser Menge eine Verunreinigung. Er geht bei der Destillation zuerst in die gut abgekühlte Vorlage über. Das Destillat würde bei starkem Aldehydgehalt sich mit Ueberschuss von Kalihydrat stark bräunen und mit Silberlösung erwärmt spiegelnd metallisches Silber abscheiden.

Der Gehalt des Essigs an Salzen, Zucker, Caramel, Extraktivstoffen, Aschenbestandtheilen ist je nach der Abstammung des Essigs und der Bereitungsweise qualitativ und quantitativ ungemein verschieden. Von einem guten Speiseessig fordert man, dass er klar sei, einen angenehmen sauren Geruch und Geschmack äussere und er die Zähne für das Gefühl der Zunge nicht stumpf mache. Die Erreichung des Angenehmen in dieser Beziehung ist eine vornehmliche Aufgabe des Fabrikanten. Es ist daher kein Vorwurf für einen Speiseessig, wenn derselbe mit Caramel gefärbt ist, wenn er etwas Zucker, bemerkbare Spuren Gewürz, Kochsalz etc. enthält. Für pharmaceutische Zwecke ist natürlich nur ein Essig verwendbar, welcher von allen diesen Farbe, Geschmack und Geruch verbessernden Mitteln möglichst frei ist, wie z. B. der Branntweinessig durch Schnellessigfabrication dargestellt.

Zur Erkennung der Abstammung der Essigarten hat man folgende Merkmale:

Weinessig enthält Weinstein, es ist aber auch Weinstein ein häufiger Zusatz zu zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche durch Gährung in Essig übergeführt werden.

Malzessig ist von schön gelber Farbe und angenehm saurem Geschmack. Er pflegt schnell kalische Kupferlösungen zu reduciren und enthält Kalkphosphat.

Birnenessig, besonders aber Bieressig (wegen Hopfenbittergehalt) geben beim Verdampfen ein ziemlich bitteres Extrakt, welches kaum Weinstein enthält (Bieressig aus Berliner Weissbier enthält sogar viel Weinsäure und Weinstein).

Fruchtessige enthalten gemeinlich eine verhältnissmässig grosse Menge Aschenbestandtheile (mehr als 0,03 Proc.). Aepfel- und Birnenessig geben ein Extrakt, dessen Lösung (nach *Chevalier*) Bleiessig gelbgrün fällen soll, während das Extrakt des Weinessigs eine weisse Fällung giebt.

Schnellessig oder Branntweinessig, ebenso der Holzessig oder *Mollerat*'sche Essig geben die geringste Menge oder fast keinen Extrakt. Letzterer enthält zuweilen Empyreuma.

Stärkezuckeressig, Malz- und Bieressig geben bis auf $^1/_{40}$ ihres Volums eingedampft mit einem 10fachen Volum Weingeist vermischt starke, flockige, schwer sich absetzende Niederschläge von Dextrin.

Der Aufenthalt in einer mit Essigsäuredämpfen geschwängerten Luft, wie in den Essigstuben, in den Drucksälen der auf Handdruck eingerichteten Baumwollenzeugdruckereien ist bei längerer Dauer nachtheilig. Die Wirkung erstreckt sich zuerst auf die Schleimhäute der Augen, Nase, Luftwege, es macht sich eine Blässe der Gesichtsfarbe bemerkbar, zuweilen findet sich Hautausschlag ein. Durch Monate lange Einwirkung können sich Lungenleiden entwickeln, welche unheilbar sind.

Holzessig, Holzessigsäure (*Acidum pyrolignosum*, *Acetum ligni empyreumaticum*) kommt als rohe und rectificirte Waare in den Handel. Der rohe Holzessig ist eine mehr oder weniger braune Flüssigkeit von saurem theerartigem Geruch und Geschmack und von der Säurestärke des Essigs. Oft finden sich darin kleine Brandharzartikel schwimmend. Salzsäure und Schwefelsäure darf er nicht in grösserer Menge enthalten wie der Speiseessig. Eine Verfälschung mit Salpetersäure untersucht man wie beim Essig (S. 107). Soll der Holzessig als Mittel bei der sogenannten künstlichen Fleischräucherung benutzt werden, so hat man darauf zu sehen, dass er nicht Kupfer, Blei, Arsen enthalte. Zum Nachweis versetzt man 100 Gm. des Holzessigs mit Natroncarbonat bis fast zur Neutralisation, filtrirt, versetzt dann mit einem starken Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und stellt einen Zinkstab hinein. Kupfer oder Blei würde sich alsbald als braunes oder grau schwarzes Metall auf dem Zink ablagern, und wenn man das ausreichend hohe Gefäss gleich lose mit einem Kork geschlossen hat, in dessen Spalt ein Pergamentpapier mit Silbernitratflüssigkeit befeuchtet geschoben ist (Bd. I, S. 509), so wird sich das

Arsen verrathen, wenn eine etwaige Schwärzung des Silberpapiers nicht vollständig durch Cyankaliumlösung verschwindet.

Der gereinigte oder rectificirte Holzessig ist schwach bräunlich, gelblich oder farblos von säuerlichem brenzlichen Geruch. Mit einigen Tropfen Eisenchlorid färbt er sich dunkel rothbraun. Er muss von metallischen Verunreinigungen, von Salzsäure und Schwefelsäure frei sein und einen dem Speise-Essig gleichen Essigsäuregehalt haben. Die Prüfung geschieht wie beim Essig und der Essigsäure (S. 106 und 107), das Empyreuma aber ist hier in geringer Menge ein characteristischer Gehalt.

Gallussäure, $HO,C^{14}H^5O^9$, krystallisirt $HO,C^{14}H^5O^9 + 2HO$ (*Acidum gallicum*), ist ein häufiger Begleiter der Gerbsäure und ein Zersetzungsproduct aus der Einwirkung von Säuren, Alkalien oder der Gährung auf Gall-, äpfelgerbsäure. In den schwarzen Galläpfeln ist sie zu ungefähr 0,03 Proc., in den Mongokörnern zu 7 Proc., auch in Divi-Divi (Früchte von *Caesalpinia coriaria*), im Sumach, in den Blättern von *Arctostaphylos Uva ursi* vorhanden. Rein bildet sie farblose seidenglänzende Nadeln von schwach saurem, zugleich wenig adstringirendem, hintennach (am hinteren Gaumen) süsslichem Geschmack, löslich in 100 Th. kaltem, in 3 Th. kochendem Wasser, leicht in Weingeist, kaum in wasser- und weingeistfreiem Aether, unlöslich in Chloroform, Petroleumäther. — Ihre alkalische Lösung zersetzt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption, färbt sich dunkelbraun und endlich braunschwarz (Tannomelansäure). Ein Ueberschuss Oxalsäurelösung entfärbt die dunkle Flüssigkeit und macht sie klar und bräunlich. — In Kalkwasser erzeugt sie anfangs eine weisse Trübung, welche bläulich, endlich grünlich wird. — Eisenoxydlösung bei Abwesenheit vieler freien Säure wird von Gallussäurelösung tiefblau gefärbt. — Gegen Ammonmolybdänat verhält sich die Gallussäure wie die Galläpfelgerbsäure. — Von der Gallusgerbsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie in ihrer wässrigen Lösung durch Leim oder thierische Haut, Eiweiss- und Stärkelösung nicht gefällt wird (mit arab. Gummi gemischt wird sie durch Leim gefällt), dass sie ferner Alkaloide nicht fällt. — Brechweinstein fällt sie weiss. — Aus Gold- und Silbersalzlösung scheidet sie die Metalle regulinisch ab. — Kalische Kupferoxydlösung reducirt sie nicht. — Kalihypermanganat zersetzt sie sofort (unter Kohlensäureentwickelung).

Von den Gallaten oder Gallussäuresalzen ist das Kupfergallat in Wasser unlöslich, in Ammoncarbonatlösung löslich. Das Bleisalz ($2PbO, C^{14}H^5O^9,HO$) entsteht als weisser Niederschlag, wenn man Bleiacetatlösung im Ueberschuss zur heissen Gallussäurelösung setzt.

Man bestimmt die Gallussäure als Kupfergallat. Man fällt die Gallussäure- oder Gallatlösung mit Kupferacetat, behandelt den Niederschlag mit Ammoncarbonatlösung, dampft das Filtrat ein, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, trocknet ein und glüht. (Vergl. auch unter Gerbsäure die *Fleck*'sche Methode). — Oder man mischt die nur freie Gallussäure enthaltende Flüssigkeit mit einem gewogenen Quantum geglühtem Zinkoxyd, digerirt und lässt erkalten. Der ausgewaschene Bodensatz wird

im Wasserbade, dann bei 110—120° getrocknet und gewogen, das Mehrgewicht des Zinkoxyds ist Gallussäure ohne Krystallwasser.

Gallussäure des Handels ist entweder eine sehr reine oder eine weniger reine. Die erstere bildet zarte kleine, sehr weisse, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, die andere bildet entweder etwas weniger weisse Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Die erstere Waare wird als Medicament gebraucht. Ihre Güte ergiebt sich aus der völligen Flüchtigkeit beim allmähligen Erhitzen auf Platinblech, ferner dadurch dass sie sich in 100 Th. Wasser löst und die Lösung durch Schwefelwasserstoff eine Bräunung nicht erfährt. Ungelöster Rückstand oder eine Bräunung deuten auf eine Verunreinigung von Blei. Ebenso muss die Lösung von 1 Th. Säure in circa 10 Th. wasserfreiem Weingeist völlig klar ausfallen, widrigenfalls liegt eine Verunreinigung mit Bleisalz oder eine Verfälschung mit anderen in Weingeist unlöslichen Stoffen vor.

Gerbmaterialien und gerbstoffhaltige Substanzen. Sie enthalten im Allgemeinen im trocknen Zustande an Gerbstoff:

Bombay-Catechu	50—55	Proc.
Bengal-Catechu	40—45	„
Kino	65—75	„
Butea-Gummi	68—74	„
Aleppo-Galläpfel	60—70	„
Chines. Galläpfel	65—75	„
Istrische Galläpfel	20—26	„
Knoppern	28—50	„
Nelkenwurzel	36—42	„
Tormentillwurzel	20—40	„
Gambir	35—45	„
Sumach	10—20	„
Dividivi	30—40	„
Bablah	18—22	„
Myrobalanen	40—46	„
Granatbaumrinde	30—35	„
Junge Eichenrinde	18—23	„
Alte Eichenrinde	10—18	„
Eichenspiegelrinde	12—18	„
Fichtenrinde	5—15	„
Birkenrinde	2—3	„
Buchenrinde	2—3	„
Kastanienrinde	2—8	„
Rosskastanienrinde	1½—3	„
Ulmenrinde	2—4	„
Eschenrinde	2½—4	„
Weidenrinde	6—12	„

Ellernrinde	26 - 38	Proc.
Eschenrinde	2—4	"
Ratanhawurzel	30—40	"
Amerik. Tanninextract . . .	13—16	"

Gerbsäuren. Es giebt eine Unzahl von Gerbsäuren, welche man gewöhnlich nach der Farbe der Niederschläge, welche sie mit Eisenoxydsalzen erzeugen, als Eisen grün und Eisen blau- oder schwarzfällende unterscheidet. Sie sind im Allgemeinen nicht flüssig, nicht flüchtig, in Wasser und in Weingeist löslich, unlöslich in wasser- und weingeistfreiem Aether, weingeistfreiem Chloroform. Sie schmecken adstringirend und reagiren sauer. Nur ein Theil der Gerbsäurearten vermag Leimlösung zu fällen, und von diesen sind wiederum viele nicht geeignet zum Gerbprocess des Leders. — Gerbsäurearten sind z. B. Eichengerbsäure, Galläpfelgerbsäure, Chinagerbsäure, Catechugerbsäure, Kinogerbsäure, Moringerbsäure, Kaffeegerbsäure, etc. — Einige derselben sind Glykoside, andere nicht. — Der Gerbsäuregehalt einer wässrigen Flüssigkeit, wenn diese nicht andere das specif. Gew. beeinflussende Substanzen enthält, lässt sich aus dem spec. Gewicht annähernd berechnen, denn die specif. Gew. der Lösungen der verschiedenen Gerbsäuren stimmen ziemlich überein und differiren nur in der 4ten Decimalstelle. Vergl. unten *Hager*'s und *Hammer*'s Methode der Gerbsäurebestimmung.

Tabelle *) über den Gehalt einer wässrigen Galläpfelsäurelösung bei 17,5° C. (nach *Hager*):

Proc.	sp. Gw.	Proc.	sp. Gw.	Proc.	sp. Gw.	Proc.	sp. Gw.
20	1,0824	15	1,0614	10	1,0406	5	1,0201
19,75	1,0814	15,75	1,0604	9,75	1,0396	4,75	1,0191
19,5	1,0803	14,5	1,0593	9,5	1,0386	4,5	1,0181
19,25	1,0792	14,25	1,0583	9,25	1,0375	4,25	1,0170
19	1,0782	14	1,0572	9	1,0365	4	1,0160
18,75	1,0772	13,75	1,0562	8,75	1,0355	3,75	1,0150
18,5	1,0761	13,5	1,0551	8,5	1,0345	3,5	1,0140
18,25	1,0751	13,25	1,0541	8,25	1,0334	3,25	1,0130
18	1,0740	13	1,0530	8	1,0324	3	1,0120
17,75	1,0730	12,75	1,0520	7,75	1,0314	2,75	1,0110
17,5	1,0719	12,5	1,0510	7,5	1,0304	2,5	1,0100
17,25	1,0709	12,25	1,0499	7,25	1,0293	2,25	1,0090
17	1,0698	12	1,0489	7	1,0283	2	1,0080
16,75	1,0688	11,75	1,0479	6,75	1,0273	1,75	1,0070
16,5	1,0677	11,5	1,0468	6,5	1,0263	1,5	1,0060
16,25	1,0666	11,25	1,0458	6,25	1,0252	1,25	1,0050
16	1,0656	11	1,0447	6	1,0242	1	1,0040
15,75	1,0646	10,75	1,0437	5,75	1,0232	0,75	1,0030
15,5	1,0635	10,5	1,0427	5,5	1,0222	0,5	1,0020
15,25	1,0625	10,25	1,0416	5,25	1,0211	0,25	1,0010

*) Adjumenta varia chemica etc. Wrat. et Lipsiae 1866.

Die Eichengerbsäure unterscheidet *R. Wagner* als physiologische (Eichenrindengerbsäure, *Acidum quercitannicum*) und als pathologische (Galläpfelgerbsäure, *Acidum gallotannicum*). Erstere wird als Gerbsubstanz benutzt und findet sich in der Rinde der Eichen, Fichten, Weiden, Buchen, im Bablah, der Valonia, den Dividivischoten, dem Sumach. Sie ist kein Glykosid und als Zersetzungsproduct entsteht aus ihr nicht Gallussäure, bei der trocknen Destillation nicht Pyrogallussäure, sondern Brenzcatechin oder Oxyphensäure ($C^{12}H^{12}O^{4}$).

Die pathologische Gerbsäure (*Acidum tannicum*; *Tanninum*) findet sich in den Galläpfeln, auch in den chinesischen und japanischen Galläpfeln und den Knoppern. Sie ist ein Glykosid, liefert als Spaltungsproduct Gallussäure, bei der trocknen Destillation Pyrogallussäure.

Die beiden Eichengerbsäuren fällen Leim aus der wässrigen Lösung vollständig in Form eines weissen oder grauen zähen Niederschlages. — Sie werden durch thierische Haut ihren Lösungen vollständig entzogen. Die Gewichtszunahme der thierischen Haut ist gleich der aufgenommenen Gerbsäure. — Mit Eisenoxydsalzen erzeugt sie blaue oder blauschwarze Niederschläge, — mit Brechweinstein weisse gelatinöse Niederschläge, — mit vielen Alkaloiden (auch Morphin in essigsaurer Lösung) und einigen wenigen indifferenten Bitterstoffen weisse, in Wasser unlösliche, in verdünnten Mineralsäuren lösliche Niederschläge. — Sie fällen ferner Stärkemehl und Albumin aus ihren wässrigen Lösungen, — reduciren kalische Kupferlösung und Kalihypermanganat. — Kupferoxyd, auch Zinkoxyd entziehen den Lösungen die Gerbsäure vollständig. — Ammonmolybdänat färbt die Gerbsäurelösungen, besonders beim Erwärmen, schön roth, welche Färbung durch Oxalsäurelösung wieder verschwindet. — In alkalischer Lösung färben sich die Gerbsäuren braun bis schwarzbraun, welche Färbung durch Oxalsäure zum Theil wieder verschwindet.

Methoden der Bestimmung der Gerbsäuren und in Sonderheit der Eichengerbsäuren existiren in reichlicher Menge, jede derselben hat aber ihren Ausgangspunkt von der Gallusgerbsäure, deren Aequivalentgewicht mit den Aequivalentgewichten der anderen Gerbsäuren nicht wenig differirt. Es giebt daher jede Methode der Gerbsäurebestimmung in Bezug auf andere Gerbsäuren, welche nicht den Galläpfeln angehören, immer nur annähernde Resultate. Selbst die Gerbsäure der türkischen Galläpfel ist mit derjenigen der chinesischen und japanischen Galläpfel nicht identisch. Bei einigen Methoden werden die Gallussäure und die Pektinsäure, welche häufig die Gerbsäuren zu begleiten pflegen, in das Resultat hineingezogen, und man erhält aus dem Resultat zu viel Gerbsäure. Von den bisher bekannt gewordenen Methoden geben diejenigen von *Wagner* und von *Fleck*, letztere modificirt von *Sackur* und *Wolf*, die der Wahrheit am nächsten liegenden Resultate. Diese beiden Methoden sind in ihrer Ausführung nicht erschwert, nur ist die Endreaction bei der *Wagner*'schen Methode, wenn die Gerbsäureflüssigkeit dunkel gefärbt ist, sehr schwer zu erkennen.

1) **Methode der Gerbsäurebestimmung nach *R. Wagner*.** Sie besteht darin, dass man den Gerbstoffauszug mit einer titrirten Cinchoninsulfatlösung ausfällt, welche Lösung als Indicator etwas Anilinroth enthält, welches mit dem Cinchonintannat niederfällt, nach der Fällung aber die Flüssigkeit roth färbt und damit das Ende der Reaction angiebt. Die Probeflüssigkeit wird bereitet aus 4,523 Gm. krystall. officinellem Cinchoninsulfat von der Formel 2 $(C^{20}H^{12}NO) + SO^3 + 3HO$ *) mit dem Aeq. Gew. 375, circa 0,1 Gm. essigsaurem Rosanilin oder Fuchsin und 0,5 Gm. Schwefelsäure (oder 3,0 Gm. verd. Schwefelsäure) mit destillirtem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. 10 Gm. der physiologischen Gerbsäure entsprechen 3,715 Gm. Cinchonin und diese Menge Cinchonin ist in 4,523 Gm. des Cinchoninsulfats enthalten. Je 1 CC. der Lösung entspricht 0,01 Gm. Gerbsäure. Man erschöpft 10 Gm. der gerbsäurehaltigen Substanz durch Kochen mit destill. Wasser, verdünnt den filtrirten Auszug bis auf 500 CC., so dass 50 CC. einem Gramm der Substanz entsprechen. Zu 50 CC. der kalten Lösung setzt man nun unter Umrühren von der Cinchoninlösung so lange, bis jene anfängt, die Farbe des Anilinroths beizubehalten. Die Zahl der verbrauchten CC. Probeflüssigkeit giebt die Menge Gerbsäure in Centigrammen an, oder je 1 CC. entspricht 1 Proc. Gerbsäure. Hätte man z. B. 12 CC. der Cinchoninlösung verbraucht, so enthält die Gerbstoffsubstanz 12 Proc. Gerbsäure. **)

2) **Die Methode der Gerbsäurebestimmung von *Fleck*** beruht in der Fällung der Gerbsäure und Gallussäure durch neutrales Kupferacetat, in der Auflöslichkeit des Kupfergallats in Ammoncarbonatlösung und in der volummetrischen Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium. Diese Methode ist in Betreff des letzteren Punktes eine sehr unsichere und wurde von *Sackur* und *Wolf* dahin abgeändert, dass das Kupfertannat als Kupferoxyd gewogen wird. Der filtrirte wässrige kalte Auszug wird mit einer filtrirten Lösung des krystallisirten Kupferacetats ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht, erkaltet mit Salpetersäure angefeuchtet und nochmals geglüht. Das Gewicht des Kupferoxyds mit 1,304 multiplicirt ergiebt die Menge der Gerbsäure in der Eichenrinde. Hier findet eine Fällung der Pectinsäure durch Kupferoxyd statt, wodurch sich das Resultat von der Wahrheit entfernt. Zur Vermeidung dieses Umstandes wird 1 Th. der zerkleinerten Eichenrinde (z. B. 5 Gm.) in einem Glaskolben zuerst mit einer 10fachen Menge dest. Wasser gekocht, nachdem ungefähr 5 Th. Flüssigkeit verdampft sind, mit 10 Th. 90 proc. Weingeist übergossen und eine Stunde digerirt, die Flüssigkeit von der Rinde abgegossen, die Rinde wiederum mit 10 Th. 60proc. Weingeist übergossen, digerirt, endlich das Ganze in einen Trichter gebracht,

---

*) oder 2 $(C^{40}H^{24}N^2O^2)$, $2SO^3 + 6HO$ mit dem Aeq. Gew. 750.

**) Aus einer Eichenrinde extrahirte ich mit Weingeist die Gerbsäure, fällte sie aus der wässrigen Lösung mit Cinchonin, und fand dass der Niederschlag im Wasserbade ausgetrocknet aus 73,53 Proc. Gerbsäure und 26,47 Cinchonin bestand. Demnach ist die Cinchoninsulfatlösung darzustellen aus 4,383 Gm. Cinchoninsulfat im Liter. Der Verf.

dessen Ausflussrohr mit angefeuchteter lockerer Baumwolle geschlossen ist, und die Rinde mit etwas 60proc. Weingeist nachgewaschen. Der Auszug wird zur Extractdicke eingedampft mit 10—15 Th. kaltem destill. Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Kupferacetat gefällt. — Ist gleichzeitig etwa gegenwärtige Gallussäure (wie in den Galläpfeln) zu bestimmen, so ist der Auszug aus der Gerbstoffsubstanz in 2 gleiche Volume zu theilen, jedes Volum mit Kupferacetat zu fällen, der Kupferniederschlag der einen Fällung mit kalter Ammonsesquicarbonatlösung noch feucht im Filter auszuwaschen und mit dem Rückstand im Filter wie vorhin zu verfahren. Die Differenz der Gewichte der Kupferoxyde aus beiden Fällungen mit 0,9 multiplicirt ergiebt die Quantität der Gallussäure. Genauer ist die Multiplication mit 0,9126, jedoch kann nicht verhindert werden, dass sich neben dem Kupfergallat auch etwas Kupfertannat löst, so dass die Multiplication mit 0,9 das Resultat der Wahrheit näher führt.

3) Methode von *Gerland*. Sie besteht in der Bestimmung der Gerbsäure mittelst titrirter Brechweinsteinlösung. 1 Aeq. im Wasserbade völlig ausgetrockneten Brechweinsteins ($KaO,SbO^3,C^8H^4O^{10} = 325$) bildet mit 1 Aeq. Gerbsäure ($C^{54}H^{24}O^{36} = 636$) 1 Aeq. Antimontannat (= 782), folglich fällen 0,002555 Gm. wasserfreien Brechweinsteins 0,005 Gm. Gerbsäure (Galläpfelgerbsäure). Löst man 2,555 des erwähnten Brechweinsteins in Wasser zu einem Liter Lösung, so entspricht jeder CC. derselben 0,005 Gm. Gerbsäure. Bei Gegenwart von Salmiak findet prompte Fällung statt und Gallussäure wird nicht gefällt. Die Gerbsäurelösung wird daher mit Salmiak versetzt und unter Umrühren und Absetzenlassen die Brechweinsteinlösung zugesetzt, so lange diese eben noch eine Trübung erzeugt. Diese Methode lässt die Pektinstoffe unberührt. Sie wird nicht gelobt (vergl. *Fresenius*' Zeitschr. f. analyt. Chemie, VII, S. 137).

4) Methode von *Hammer*. Der wässrige Auszug einer Gerbstoffsubstanz wird bis zu einem bestimmten Volum eingeengt und das spec. Gew. desselben bestimmt, dann der Gerbstoff der Flüssigkeit durch getrocknete und geraspelte thierische Haut (auf 1 Gerbstoff 4—5 Haut) entzogen, die filtrirte Flüssigkeit auf das ursprüngliche Volum durch Wasserzusatz gebracht und wiederum bei gleicher Temperatur ihr spec Gew. bestimmt. Die Differenz der spec. Gew. entspricht dem Gerbsäuregehalt. Da die Haut gleichzeitig die Pectinstoffe auf sich niederschlägt, so fällt das Resultat bei Gegenwart von Pectinstoffen zu hoch aus. Man muss daher den Auszug mit Weingeist, wie unter der *Fleck*'schen Methode angegeben ist, herstellen und den Weingeistauszug nach Zusatz von Wasser so weit einkochen, bis aller Weingeist verdampft ist. Wogen 100 Gm. der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Haut 1,0723, nach dem Zusatz der Haut 1,0255, so enthalten sie (1,0723—1,0255 = 1,0468) 11,5 Proc. Gerbsäure (vergl. oben die Tabelle S. 112.

5) Die Methode der Gerbsäurebestimmung von *Hager* basirt in der Eigenschaft des geglühten Kupferoxyds, einer Flüssigkeit die Gerbsäure vollständig zu entziehen, und bestimmt die Menge der Gerbsäure entweder aus dem Mehrgewicht des Kupferoxyds oder aus dem spec. Gew. der Flüssigkeiten nach der Methode von *Hammer*. Die Eichenrinde oder das Gerb-

8*

material wird in ähnlicher Weise, wie unter der *Fleck*'schen Methode (S. 114) angegeben ist, mit Wasser und Weingeist extrahirt, der Weingeist im Wasserbade verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht, das spec. Gewicht desselben bestimmt, dann mit (ungefähr der 5fachen Menge des etwa vorhandenen Gerbstoffs) trocknem Kupferoxyd versetzt, eine Stunde gelind erwärmt und dann einen Tag unter bisweiligem Umschütteln bei Seite gestellt. Das Filtrat von dem Kupferoxydbodensatze wird auf das vorherige Volum gebracht und sein spec. Gewicht bestimmt. Die Differenz der spec. Gewichte entspricht der Gerbsäure (vergl. die Berechnung unter *Hammers* Methode), der Kupferoxydbodensatz wird ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Sein Mehrgewicht ist gleich der Quantität Gerbsäure. Ist in dem Gerbmaterial Gallussäure vorhanden, so wird sie mit der Gerbsäure zugleich vom Kupferoxyd aufgenommen, daher eignet sich die Methode nur für die Bestimmung des Gerbstoffs in der Eichenrinde.

6. Methode von *G. Müller*. Von dieser sagt *C. D. Braun* *), dass sie mit Unrecht als eine praktische empfohlen werde. Sie erfordert nicht allein bei ihrer Ausführung eine peinliche Sorgfalt, auch der Endpunkt der Reaction ist schwer zu treffen, da die Flüssigkeit stets trübe bleibt. Endlich werden auch die Pektinstoffe mitgefällt. Die Resultate sind daher unsicher und geben oft zu hohe Zahlen. Eine Leimlösung wird aus 4 Th. gutem Tischlerleim, 128 Th. Wasser und 1 Th. Alaun bereitet. 155 Grm. dieser Lösung fällen 5 Gm. Galläpfelgerbsäure. Zu der erkalteten Abkochung aus 10 Gm. der gerbsäurehaltigen Substanz setzt man unter Umrühren von der Leimlösung, so oft dadurch eine Fällung entsteht. Jeder Gm. Leimlösung entspricht 0,03226 Gm. Galläpfelgerbsäure.

Die *Handtke*'sche Methode fällt die Gerbsäure aus der essigsauren neutralen Lösung durch Eisenoxydacetat und bestimmt volummetrisch. Die *Löwenthal*'sche Methode titrirt mit Chamäleonlösung, die *Fehling*'sche mit Leimlösung. Diese Methoden sind völlig werthlos.

Bestimmung der Gerbsäure im Leder. Das getrocknete kleinzerstückelte Leder wird mit wasser- und weingeistfreiem Aether behandelt, um Fett und Harze zu beseitigen, dann mit dünnem Weingeist und Wasser abwechselnd ausgekocht, der Auszug nach dem Erkalten filtrirt und nach der *Fleck*'schen Methode geprüft. Statt Gerbsäure findet man in altem Leder meist Gallussäure.

Die Prüfung, ob das Leder voll-lohgar, d. h. durch und durch gegerbt ist, richtet sich nach den äusseren Eigenschaften desselben. Ein gutes Sohlenleder ist z. B. dicht, fest, biegsam, auf dem Schnitte glänzend mit einem grünlichen Striche, und saugt wenig Wasser auf. Wird ein dünner Streifen des Leders eine Stunde im Wasserbade von circa 90° C. macerirt und endlich einmal aufgekocht, so ist lohgares Leder

*) *Fresenius*' Zeitschr. f. analyt. Ch. VII. S. 132.

mehr oder weniger zusammengeschrumpft, zeigt sich dunkel von Farbe oder braun, dünneres Leder nicht durchscheinend. Die Abkochung durch Abdampfen concentrirt gelatinirt nicht und giebt mit Gerbsäure keinen flockigen Niederschlag. Unvollkommen lohgares Leder in gleicher Weise behandelt schwillt mehr oder weniger auf, dünnes Leder wird durchscheinend bis durchsichtig, die ungegerbten Stellen werden heller an Farbe (die lohgaren Stellen braun) und fühlen sich zwischen den Fingern weich und zähe, selbst klebrig an. Die concentrirte Brühe zeigt beim Erkalten Neigung zu gelatiniren oder gelatinirt, giebt auch erkaltet mit Gerbsäure einen Niederschlag.

Gallusgerbsäure des Handels. (*Acidum tannicum; Acidum gallotannicum*) ist in verschiedener Reinheit vertreten. Die als Medicament gebrauchte bildet ein gelblich-weisses oder weisslich-gelbes oder blassbräunliches, wenig schweres oder ein leichtes Pulver oder solche poröse leichte Stücke. Letztere und das nicht schwere Pulver stammen aus der Aetherlösung und sind daher nicht ganz frei von Spuren Aether, was sich durch den Geruch der wässrigen Lösung ergiebt. Dieser Aethergehalt ist nicht zu beanstanden. Wenn man von der Ansicht ausgeht, dass die chinesischen und japanischen Galläpfel eine von den in den türkischen Galläpfeln befindlichen Gerbsäure verschiedene Gerbsäure enthalten und diese therapeutisch weniger werth sei, so würde die gelblichweisse Gerbsäure der weisslichgelben oder blassbräunlichen nachzustellen sein, denn erstere stammt gewöhnlich aus chinesischen oder japanischen, letztere aus türkischen Galläpfeln. Die Reinheit ergiebt sich daraus, dass sie mit 10 Th. 90proc. Weingeist eine vollkommen klare gelbliche oder gelbbräunliche Lösung giebt, welche auch auf Zusatz von einem gleichen Volum Aether keinen Bodensatz macht. Gummi, Zucker, Dextrin können als Verfälschungsmittel dienen, oder die Bereitung der Gerbsäure erfolgte nicht mit der nöthigen Accuratesse. Enthielte das Präparat etwa Spuren Eisen, so würden diese als graugelbes oder grauviolettes Pulver sich absondern. Eine Lösung von 1 Gm. Gerbsäure in 5 CC. destill. Wasser und 5 CC. verdünnter Schwefelsäure soll klar oder fast klar sein. Ist sie sehr trübe, so enthält die Gerbsäure zuviel harzige Substanz. Auf Platinblech über der Weingeistflamme erhitzt muss sie ohne erheblichen Rückstand zu hinterlassen verbrennen. Es ist nicht ungewöhnlich, dass die Gerbsäure aus türkischen Galläpfeln Spuren Kalk enthält, der Rückstand darf also in seiner Menge nur angedeutet sein. Eine braune und unreine Gerbsäure wird nur von den Fabriken gekauft, welche sie zur Darstellung von Gallussäure und Pyrogallussäure verbrauchen. Eine solche verdient den Namen trocknes Galläpfelextrakt.

Harnsäure, $2HO,C^{10}H^{2}N^{4}O^{4}$, oder crystallisirt $2HO,C^{10}H^{2}N^{4}O^{4} + 4HO$ (*Acidum uricum*), findet sich frei oder an Alkalien gebunden reichlich im Guano und im Harne der Vögel und Reptilien, im Harne der Menschen und anderer Säugethiere nur in geringer Menge, dagegen bald in grösserer, bald in geringerer Menge in krankhaften Concretionen, wie in Blasen-

und Nierensteinen, den Ablagerungen in den Gelenken, ferner im Blute der an Arthritis und Leukaemie Leidenden. Im Uebrigen ist sie in kleinen Mengen in Leber, Milz, Lungen, Gehirn etc. der Säugethiere ein normaler Bestandtheil. In gewissen Krankheiten findet sie sich auf der Haut des Menschen krystallinisch abgeschieden; *Bender* berichtet eine ähnliche Abscheidung bei einer längerere Zeit unter der Erde gelegenen Leiche. — Die völlig reine Harnsäure bildet ein geruch- und geschmackloses, weisses, crystallinisches Pulver; aus ihren natürlichen organischen Lösungen oder Verbindungen abgeschieden bildet sie gewöhnlich ein mehr oder weniger tiefrothbraunes oder braunes krystallinisches Pulver; sie krystallisirt als solches leichter als im reinem Zustande. Die Krystalle aus einer Flüssigkeit (z. B. Harn) durch Salzsäure oder durch saure Gährung abgeschieden sind fast immer mikroskopische rhombische Tafeln oder Säulen, einzeln oder ineinander rosettenartig verwachsen, mit stark abgerundeten stumpfen Ecken, oder spitz-wetzsteinförmige oder tonnenförmige Krystalle, oder nach schneller Ausscheidung vierseitige gestreifte oder treppenartig aneinander gereihte Prismen mit zu den Seitenflächen vertical aufgesetzten Endflächen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie gelbröthlich. Sie ist in 15000 Th. kaltem, in 1800 Th. kochendem Wasser löslich. — Die Lösung verhält sich gegen Lackmus indifferent. — Sie ist in Salzsäurehaltigem Wasser noch weniger löslich wie im reinen Wasser, nicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin, Petroleumäther, dagegen ohne Zersetzung löslich in kaltem Schwefelsäurehydrat, aus welcher Lösung sie durch Wasser wieder abgeschieden wird. Leichtlöslich ist sie in alkalischen Lösungen der fixen Alkalien (nicht des Ammons), wie in den Phosphaten, Boraten, Carbonaten, auch in Lactaten und Acetaten, besonders in Kali- oder Natronlauge (nicht in Aetzammon). — Der Nachweis der Harnsäure beruht vornehmlich in der Murexidbildung. In einem Porcellanschälchen übergiesst man die Säure oder das Urat mit etwas 25proc. (also verdünnter) Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und lässt auf den Rückstand eine Ammonatmosphäre (mittelst Annäherung eines mit Ammon befeuchteten Glasstabes) einwirken. Der Rückstand nimmt dann allmählich eine purpurrothe Färbung an*), welche beim Uebergiessen mit verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung in Violettblau übergeht (Kali- oder Natronpurpurat). — Alkalische Harnsäurelösung reducirt Silbernitrat, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Lösung von $^1/_{1000}$—$^1/_{500}$ der Säure in Natroncarbonatlösung auf mit Silbernitrat befeuchtetes Fliesspapier gebracht, erzeugt einen braunen Fleck, bei noch grösserer Verdünnung wenigstens einen gelben Fleck (zweite wichtigste Harnsäurereaction, von *Schiff* angegeben). — Sie wirkt auf kalische Kupferlösung, auf Kalihypermanganat, in kalischer Lösung auch auf Indigolösung reducirend. — Aus kalter Lösung in stark conc. Salpetersäure scheiden Alloxankrystalle aus, in verdünnter

*) Die Harnsäure wird durch Salpetersäure in Alloxan, Alloxantin und Harnstoff zerlegt und die ersteren bilden mit Ammon Murexid (purpursaures Ammon).

Salpetersäure bildet sich Alloxantin. — Mit Wasser gemischte Harnsäure, mit Bleihyperoxyd gekocht, zerfällt in Kohlensäure, Allantoïn, Harnstoff und Oxalsäure. Kohlensäure entweicht und Oxalsäure bleibt an Bleioxyd gebunden zurück. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt durch Einwirkung von Ferridcyankalium auf alkalische Harnsäurelösung. — Mit Salzsäure auf 170⁰ erhitzt, zerfällt sie in Glykocoll, Ammon und Kohlensäure. — Beim Erhitzen zeigt sie sich nicht flüchtig, zerfällt aber in Harnstoff und Cyanursäure (welche sublimiren) und in Blausäure, Ammoncarbonat, ölighrennliche Produkte und stickstoffhaltige Kohle. — Beim gelinden Schmelzen mit Kalihydrat findet Ammonentwickelung statt und der Rückstand enthält Cyankalium und Kalicyanat.

Die Harnsäuresalze oder Urate sind schwer lösliche oder unlösliche krystallinische Pulver. Die Alkaliurate sind etwas löslicher in Wasser als die reine Säure. — Das saure Ammonurat ist ein häufiger Bestandtheil der Harnsedimente, der Blasen- und Nierensteine und bildet undeutliche, mikroskopische, morgenstern- oder stechapfel- oder kugelförmige oder kugelähnliche Körnchen, löslich in 1600 Th. Wasser von mittlerer Temperatur. — Das saure Natronurat ist ebenfalls ein öfterer Bestandtheil der Harnconcretionen, besonders ein Bestandtheil der sogenannten Ziegelmehlsedimente des Harnes. Seine mikroskopischen Formen sind denen des sauren Ammonurats ziemlich ähnlich, es unterscheidet sich aber durch seine grössere Löslichkeit, denn es erfordert 1100 Th. kaltes und nur 125 Th. kochendes Wasser. — Das saure Kaliurat begleitet zuweilen die anderen Urate in den Harnconcretionen. Es erfordert 800 Th. kaltes und 80 Th. kochendes Wasser zur Lösung. — Die aus einer Lösung abscheidenden Urate haben eine starke Anziehung zu gegenwärtigen färbenden Stoffen, daher ihre Farbe in Sedimenten; dagegen sind sie im Vogelharn weiss. Durch Essigsäure oder Salzsäure wird die Harnsäure aus den Uraten abgeschieden.

Behufs der Abscheidung und der Wägung der Harnsäure im Harn concentrirt man denselben, wenn er zu verdünnt ist, auf $^1/_3$ — $^1/_2$ Vol. (Eiweiss wird durch Aufkochen und Filtration zuerst abgeschieden), versetzt mit Salzsäure oder Essigsäure und setzt 2 Tage bei Seite. Enthielt der Harn bereits ein Sediment, so kann in diesem auch der grösste Theil der Harnsäure vorhanden sein. Die abgeschiedene Harnsäure wird mit Wasser und Weingeist abgewaschen, mit Aetznatron in Lösung gebracht und aus dieser Lösung wiederum mit Säure abgeschieden. — Eiweisshaltige Flüssigkeiten (wie Blut, Lymphe, Exsudate) bringt man im Wasserbade zur Trockne, extrahirt den Rückstand zuerst mit Weingeist und kocht ihn dann mit Wasser aus; der wässrige Auszug wird concentrirt und mit Essigsäure versetzt etc., oder man fällt die Flüssigkeit mit Bleiacetat, filtrirt sofort, versetzt das Filtrat mit Bleiessig und lässt das Bleiurat einen Tag hindurch absetzen. Das gewaschene Bleiurat kann durch Schwefelwasserstoff zersetzt und mit heisser dünner Natronlauge ausgekocht werden. — Thierische Organe (Leber, Milz, Lungen etc.) werden zerkleinert mit kochendem Wasser extrahirt,

der concentrirte eingedickte Auszug zuvor mit Weingeist behandelt und dann mit kochendem Wasser gelöst etc. — Die gesammelte, im Wasserbade bei circa 50° getrocknete Säure wird als krystallisirte gewogen.*)

Hippursäure, $HO,C^{18}NH^{8}O^{5}$ (*Acidum hippuricum*), findet man im Harn der Herbivoren und anderer Thiere**), im Menschenharn***), im Guano, zuweilen im Rinderblut etc. Der Genuss von Benzoësäure, Chinasäure, Citronensäure, Zimmtsäure, saurer Fruchtsäfte etc. vermehrt den Hippursäuregehalt im menschlichen Harn. — Sie bildet rein und krystallisirt farblose, rhombische, vierseitige, harte Prismen (dickere als die Benzoësäurekrystalle), an den Enden mit 1, 2 oder 4 Pyramidenflächen, den Seitenkanten aufgesetzt, abschliessend****), löslich in 600 Th. kaltem Wasser, leichtlöslich in heissem Wasser, Weingeist, weniger löslich in Aether. Die Lösungen reagiren sauer und haben einen bitterlichsauren Geschmack. Aus ihren Lösungen in thierischen Flüssigkeiten abgeschieden ist sie braungefärbt. — Sie ist nicht flüchtig (Unterschied von der Benzoësäure), schmilzt beim Erhitzen in einem Reagirglase zu einer röthlichen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; länger und stärker erhitzt, sublimirt rothgefärbte Benzoësäure, indem sie (bei 240°) zum Theil in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure zerfällt und daher den Geruch nach Bittermandelöl entwickelt. — Wenn man Hippursäure oder ein Hippurat mit überschüssiger Salpetersäure zur Trockne eindampft und den Rückstand in einem Reagirglase erhitzt, so entwickelt sich ein intensiver Bittermandelölgeruch, in Folge der Nitrobenzolbildung (*Lücke*). (Dieselbe Reaction giebt auch Benzoësäure). — Mit Bleihyperoxyd und Wasser gekocht, giebt sie Benzamid, Kohlensäure und Wasser. — Mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure gelind längere Zeit digerirt liefert sie anfangs Hipparin, später Hipparaffin, krystallisirbare stickstoffhaltige, in Wasser und wässriger Sodalösung unlösliche, in Aether und Weingeist leichtlösliche indifferente Körper. — Auf Hypermanganat wirkt sie zersetzend. — Fermente, Alkalien, Säuren zerlegen die Hippursäure, letztere bei Erhitzung, in Glykocoll und Benzoësäure. Daher enthält ein gegohrener Harn nicht mehr Hippursäure.

Die Hippursäuresalze oder Hippurate sind leicht krystallisirbar und neutral, in Wasser mehr oder weniger löslich; die Alkalihippurate sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, das Kalksalz in 18 Th. kaltem und 6 Th. heissem Wasser, das Bleisalz in kaltem Wasser schwer löslich. Das Silbersalz bildet weisse seidenglänzende Nadeln. Aus neutraler (essigsaurer) Hippuratlösung fällt Eisenchlorid hellbraunes Eisenoxyd-

---

*) Die Formen der Harnsäurekrystalle und Urate sehe man unter Harn nach.

**) Im Harne ruhender oder unthätiger Pferde ist wenig, im Harne angestrengter Arbeitspferde reichlich Hippursäure vorhanden (*Roussin*).

***) Circa 1,0 Gm. in dem Harne von 24 Stunden.

****) Die Formen der Hippursäurekrystalle sehe man unter Harn nach.

$^{2}/_{3}$ -Hippurat. Beim Erwärmen bis zum Kochen wird dieser Niederschlag gleichsam harzig und verliert die Hälfte seines Hippursäuregehaltes.

Zur Nachweisung im Harn wird dieser zu Syrupdicke eingedampft, mit Weingeist, welcher mit Salzsäure sauer gemacht ist, extrahirt, das Filtrat mit Natron vorsichtig neutral gemacht, nach Verdampfung des Weingeistes dem Rückstande zuerst Ammonoxalat, dann freie Oxalsäure zugesetzt und das Gemisch mit geringweingeisthaltigem Aether (10 Aether, 1 absol. Weingeist) extrahirt. Man versetzt den Rückstand aus dem abgedampften Aetherauszuge mit einem geringen Ueberschuss Kalkmilch, erwärmt, filtrirt noch heiss, bringt das Filtrat auf ein geringes Volum, versetzt es mit Salzsäure, lässt die Hippursäure herauskrystallisiren, wäscht diese (zur Entfernung von Benzoësäure) mit Aether etc.

Kaffeegerbsäure, Kaffeegerbstoff, Coffeïnsäure ($C^{30}H^{18}O^{16}$), in dem Kaffeesamen, dem Paraguaythee und der Caincawurzel gefunden, ist amorph gelblich oder gelbweiss, krystallisirt schwierig, von saurem adstringirendem Geschmacke, leicht in Wasser, weniger in Weingeist und weingeistfreiem Aether löslich, äussert geröstet den Geruch nach gebranntem Kaffee und liefert (?) bei trockner Destillation Brenzcatechin. — In alkalischen Lösungen löst sie sich mit rothgelber oder gelber Farbe. — Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure behandelt soll Chinon destilliren (vergl. China und Chinagerbsäure). — An der Luft, besonders in ammoniakalischer Lösung absorbirt sie, auch ihre Salze, Sauerstoff und färbt sich grün, in Viridinsäure übergehend, welche mit Bleizuckerlösung einen blauen Niederschlag giebt. — Leim fällt die Kaffeegerbsäure nicht, auch nicht Brechweinstein, sie färbt sich aber mit Eisenchlorid dunkelgrün, und giebt mit Eisenoxydulsalzen in ammoniakalischer Lösung einen fast schwarzen Niederschlag. — Auf Silbersalz wirkt sie in der Wärme reducirend. Die Bleisalze sind kaum löslich in Wasser, entweder sind sie weiss oder gelblich. Versetzt man Kaffeebohnenabkochung zuerst mit wenig Bleizucker, so fällt zuerst Bleicitrat mit wenig Kaffeegerbsäure aus, ein weiterer Bleizuckerzusatz fällt dann alle Kaffeegerbsäure. — Durch Barytwasser wird sie als gelbes Barytsalz gefällt. — Beim Kochen mit Kalihydratlösung geht sie in Kaffeesäure über, welche krystallisirbar ist und sich mit Eisenchlorid nur grasgrün färbt.

Meconsäure, $3HO,C^{14}HO^{11}$; kryst. $3HO,C^{14}HO^{11} + 6HO$ (*Acidum meconicum*), ist bis jetzt nur im Opium gefunden. Sie bildet im reinen Zustande weisse Schuppen oder säulenförmige Krystallchen, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, sich in kaltem Wasser wenig, in 4 Th. kochendem Wasser, leicht in Weingeist, schwer in weingeistfreiem Aether lösen. — Ihre Lösungen, besonders die neutralen, werden durch verdünnte Lösungen der Eisenoxydsalze lebhaftroth oder blutroth gefärbt, welche Färbung durch verdünnte Säuren nicht verschwindet (Untersch. von der Essigsäure), durch Salzsäure jedoch, wenn sie nicht hinreichend verdünnt ist, zerstört, aber durch Goldchlorid nicht zum Verschwinden gebracht wird (Untersch. von der ähnlichen Reaction der Schwefelblausäure mit

Eisenoxydsalzen). — Essigsäure scheidet nicht die Meconsäure aus den Verbindungen derselben ab. — Der mittelst Silbernitratlösung in der Meconsäurelösung erzeugte Niederschlag mit concentrirter Salpetersäure gekocht hinterlässt unter Kohlensäureentwickelung Cyansilber und Silberoxalat. (*Liebig*). — Beim Erhitzen bis zu 220° geht sie unter Kohlensäureentwickelung in Comensäure über; Gleiches findet statt bei langandauerndem Kochen der wässrigen Lösung, schneller bei Gegenwart freier Mineralsäuren. (Die Comensäure verhält sich gegen Eisenoxydsalze wie die Meconsäure, ebenso die durch stärkere Erhitzung erzeugte Pyromeconsäure). — Beim Kochen mit überschüssigem Ammon entsteht comenaminsaures Ammon, ein in kaltem Wasser schwerlösliches Salz.

Die Meconate enthalten 1, 2 oder 3 Aeq. Base. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, in wasserfreiem Weingeist unlöslich. Schwerlöslich sind das Baryt-, Blei- und Silbersalz.

Die Meconsäure scheint für sich und in ihrer Salzverbindung nicht giftig zu sein.

Der Nachweis der Meconsäure kommt oft dain Betracht, wo Opium oder der Auszug der Mohnfruchtkapseln zu erkennen ist. Der Auszug der Substanz oder die Tinctur wird auf ein geringes Volum gebracht, mit gebrannter Magnesia im Ueberschuss versetzt, gelind erwärmt, zum Erkalten in kaltes Wasser gestellt und nach einigen Stunden filtrirt. Das Filtrat ist neutral und enthält Magnesiameconat (im Filter sind die Alkaloide). Einen Theil des Filtrats mischt man im Reagirglase mit einem gleichen Volum verdünnter Eisenchloridlösung (10 Tropfen conc. Eisenchloridlösung und 10 Gm. Wasser), einen anderen Theil bringt man in Tropfen auf Eisenchloridpapier*). Hier wie dort wird sich die rothe Farbenreaction einstellen, welche durch stark verdünnte Schwefelsäure (1 Säure, 10 Th. Wasser) nicht zerstört wird und durch verdünntes Goldchlorid nicht verschwindet. Die Gegenwart von Oxalsäure ist störend und muss dieselbe dadurch beseitigt werden, dass man in Stelle der Magnesia ein Gemisch aus Gypspulver und Magnesia anwendet. *Husemann* (Die Pflanzenstoffe, 1871) giebt folgendes Verfahren an. Man extrahirt das Object mit schwach salpetersäurehaltigem Weingeist, destillirt nach Zusatz von etwas Wasser von dem erhaltenen Auszuge den Weingeist ab, fällt die rückständige Flüssigkeit mit Bleizucker, filtrirt den die Mekonsäure enthaltenden Niederschlag ab (das Filtrat enthält die Alkaloïde), reinigt ihn durch Behandlung mit conc. Essigsäure, welche meconsaures Blei nicht löst, wäscht ihn sorgfältig aus und zerlegt ihn unter Wasser durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird, um jede Spur von Essigsäure zu entfernen, in gelinder Wärme vollständig zur Trockne verdunstet und die heiss bereitete wässrige Lösung des Rückstandes nach sorgfältiger Neutralisation mit Ammon mittelst Eisenchlorid geprüft etc. Im Uebrigen vergleiche auch unter Opium.

*) Eisenchloridpapier wird dargestellt durch Tränkung von reinem Fliesspapier mit einer Mischung aus 1 Th. conc. Eisenchloridflüssigkeit und 8—10 Th. dest. Wasser. Das getränkte Papier wird an einem finsteren Orte getrocknet und in Pappschachteln aufbewahrt. Es ist ein nur gelblich gefärbtes Papier.



Milchsäure, $2HO,C^6H^4O^4$, scheint im Pflanzenreich fertig gebildet nicht vorzukommen, sie ist aber ein häufiger Bestandtheil von vegetabilischen und thierischen Flüssigkeiten, welche irgend einer Veränderung durch Sauerwerden, Gährung, Schimmelbildung etc. ausgesetzt waren; sie ist überhaupt ein Gährungsprodukt aus neutralen oder basischen Zuckerlösungen bei Gegenwart eines Ferments. Im Muskelfleisch der Wirbelthiere, in der Ochsengalle, im thierischen Eiter, im Magensafte und den Contentis findet man Milchsäure in kleinen Mengen vertreten. In gährendem diabetischem Harn ist sie immer vorhanden, so wie in der sauer gewordenen Milch. Man unterscheidet eine gewöhnliche Milchsäure und eine Fleisch-Milchsäure (Paramilchsäure). Letztere ist eben die im Muskelfleisch und in der Ochsengalle vorkommende Milchsäure. Nach *Schultzen* scheint die Fleischmilchsäure reichlich im Harne von Menschen und Thieren nach Phosphorvergiftungen vorzukommen.

Die Milchsäure im reinen Zustande bildet eine farblose, geruchlose, sehr saure, syrupdicke Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Weingeist und selbst mit weingeisthaltigem Aether in allen Verhältnissen mischen lässt, und damit klare Lösungen giebt (die ähnliche Glycerinsäure ist nicht in Aether löslich), aber wenig löslich in Chloroform ist. — Die Milchsäure ist bis 130° C. erhitzt nicht flüchtig, wird aber durch höhere Temperatur (145°) in Milchsäureanhydrid (Dilactylsäure), bei noch höherer Temperatur in Lactid übergeführt, welches durch Destillation gesammelt werden kann und durch Kochen mit Alkalilösung wieder zu Milchsäure wird. — Von der Milchsäure sind keine charakteristische Reactionen bekannt. Mit Bleiacetat erzeugt sie keine Fällung (Unterschied von der Aepfelsäure), auch nicht auf nachherigen Zusatz von Aetzammon (Untersch. von der Glykolsäure). — Die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien hindert die Milchsäure nicht. — Sie reducirt kalische Kupferlösung nicht, dagegen leicht in saurer und alkalischer Lösung Kalihypermanganat (in alkalischer Lösung unter Bildung von Oxalsäure und Abscheidung von Manganhyperoxyd).

Die Milchsäuresalze oder Lactate sind in Wasser löslich. Das Kalklactat ist in $9^1/_2$ Th. kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Weingeist löslich (glycerinsaurer Kalk ist nicht in Weingeist löslich), das Magnesiasalz in 15 Th. kaltem Wasser löslich, aber unlöslich in wasserfreiem Weingeist, das Zinksalz in 60 Th. kaltem und 6 Th. kochendem Wasser, aber in absolutem Weingeist beinahe unlöslich (das fleischmilchsaure Zinkoxyd oder Zinkparalactat ist dagegen in 6 Th. kaltem Wasser und in 3 Th. Weingeist löslich) Das Bleilactat ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, selbst nicht unlöslich in Aether (Bleiglycerinat ist schwer in kaltem Wasser löslich).

Behufs der Abscheidung der Milchsäure wird die mit Schwefelsäure stark angesäuerte und durch Kochung und Filtration von Albuminstoffen befreite Flüssigkeit fast zur Syrupdicke eingedampft, mit 90 proc. Weingeist durchmischt, nach mehreren Stunden filtrirt, das Filtrat wiederum auf ein geringes Volum eingeengt und erkaltet mit einem Gemisch aus

1 Th. Weingeist und 5 Th. Aether mehrmals durchschüttelt, die Aetherschicht filtrirt, das Filtrat nach Verdampfung des Aethers mit angefeuchtetem Bleisubcarbonat (Bleiweiss) und etwas Wasser gemischt, digerirt, das Ganze auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Beseitigung des Schwefelbleis zur Syrupdicke eingeengt, mit weingeisthaltigem Aether aufgenommen, wenn nöthig, filtrirt etc. — Oder man versetzt die Milchsäure oder lactathaltige, auf ein geringes Volum gebrachte Flüssigkeit mit soviel Schwefelsäure, als zur Zersetzung des Lactats nöthig ist, oder säuert die Flüssigkeit bei freier Milchsäure nur mit Schwefelsäure an, versetzt mit einem Ueberschuss Barytcarbonat, erwärmt das Gemisch im Wasserbade und filtrirt, den Barytrückstand mit heissem Wasser auswaschend. Das Filtrat wird bis ungefähr zur dünnen Syrupdicke eingeengt und mit einem Gemisch aus 1 conc. Schwefelsäure, 1 Wasser, 2 Weingeist und 10 Aether gehörig durchschüttelt und absetzen gelassen. Die Aetherschicht eingedampft hinterlässt die Milchsäure. Man wägt die Milchsäure entweder als Magnesialactat oder Zinklactat (jedes bei 100^0 ausgetrocknet). $MgO,HO,C^6H^4O^4 \times 0{,}8 = C^6H^5O^5$ (wasserleere Säure) oder $\times\ 0{,}8911 = 2HO,C^6H^4O^4$. — $ZnO,HO,C^6H^4O^4 \times 0{,}66612 = C^6H^5O^5$, oder $\times\ 0{,}7402 = 2HO,C^6H^4O^4$.

Milchsäure des Handels, welche als Medicament benutzt wird, bildet eine syrupdicke, farblose oder doch nur äusserst wenig gelbliche, geruchlose, mit vielem Wasser verdünnt angenehm sauer schmeckende Flüssigkeit, von 1,240—1,247 spec. Gew. bei mittlerer Temp. Die genügende Reinheit ergiebt sich durch die Indifferenz gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, durch die Farblosigkeit oder doch nur unbedeutende bräunliche Färbung eines kalten Gemisches aus gleichen Volumen Säure und conc. Schwefelsäure, durch die klare Lösung in wasserfreiem Weingeist (Gummi, Dextrin, verschiedene Kalksalze), selbst nach Zusatz von Aether (ein geringes Opalisiren ist nicht zu beanstanden), durch eine klare (oder doch nur wenig opalisirende) Mischung der Säure sowohl mit Bleizuckerlösung als auch mit Barytwasser oder Kalkwasser, selbst auf nachherigen Zusatz von Weingeist (eine schwache Trübung verschwindet durch den Weingeist und deutet auf eine Spur Buttersäure), durch Indifferenz gegen kalische Kupferlösung beim Erwärmen. Die mit einem Ueberschuss gebrannter Magnesia gemischte und im Wasserbade eingetrocknete Säure darf an kalten wasserfreien Weingeist nichts Lösliches abgeben (Glycerin).

Natronlactat, milchsaures Natron (*Natrum lacticum*) ist Medicament und bildet ein weisses oder schwach gelblichweisses krystallinisches Pulver, welches mit verdünnter Schwefelsäure übergossen nur wenig aufbraust*). Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Natronlactats darf weder mit Barytsalz, noch mit Bleizucker, noch mit Ammonoxalat eine

---

*) Um es als ein trocknes Pulver darzustellen wird bei der Bereitung der mit Natron gesättigten Milchsäure etwas Natronbicarbonat zugesetzt.

Fällung oder Trübung erzeugen, muss sich auch in 90 proc. Weingeist vollständig und klar lösen.

Magnesialactat, milchsaure Magnesia, $MgO,HO,C^6H^4O^4+3HO$ (*Magnesia lactica*), bildet ein weissliches oder gelblichweisses krystallinisches Pulver oder solche Prismen, löslich in 15 Th. Wasser, unlöslich in Weingeist. Die wässrige Lösung darf weder durch Bleizucker, noch durch Chlorbaryum, noch durch Ammonoxalat getrübt oder gefällt werden.

Oxalsäure, Kleesäure, $2HO,C^4O^6$, krystallisirt $2HO,C^4O^6+4HO$ (*Acidum oxalicum*), wird in vielen Pflanzen angetroffen, meist an Basen gebunden, als saures Kalisalz z. B. in einigen Arten *Oxalis*, *Rumex*, *Polygonum*, in *Atropa Belladonna*, *Geranium acetosum*, *Phytolacca decandra*, *Rheum palmatum*, *Spinacia oleracea* u. a., als Kalksalz am häufigsten in Flechten, in Wurzeln, Rinden, dem Safte anderer Pflanzen. Als Natronsalz soll sie in den Arten von *Salsola*, *Salicornia* und anderen Strandgewächsen vorkommen. Das Kalkoxalat trifft man im Harne und in manchen Harnsedimenten und Harnconcretionen, z. B. den Maulbeersteinen, an, welche letztere oft ganz aus Kalkoxalat bestehen. In den Faeces und anderen Theilen des thierischen Körpers ist Oxalsäure seltener beobachtet worden. Im Guano ist sie als Kalksalz reichlich vertreten. Sie entsteht aus vielen organischen Substanzen bei der Einwirkung entweder von Salpetersäure und anderen oxydirenden Stoffen, oder von schmelzendem Kalihydrat. Cyanlösungen zersetzen sich unter Bildung von Oxalsäure.

Die reine krystallisirte Oxalsäure bildet farb- und geruchlose, wasserklare, sehr saure Krystalle, welche an der Luft wenig verwittern, bei 100° (oder über Schwefelsäure) ihr Krystallwasser verlieren, sich bei mittlerer Temperatur in 14 Th. Wasser, auch in schwachem Weingeist oder in kochendem wasserfreiem Weingeist lösen, in wasserhaltigem Aether und in Amylalkohol nicht unlöslich sind, beim Erhitzen auf Platinblech anfangs (bei 98°) schmelzen, dann (bei 135°) unter Spritzen entzündliche Dämpfe ausstossen und (bis 143°) kochen und endlich ohne Hinterlassung irgend eines Rückstandes verschwinden. In einem Probircylinder über 165° erhitzt sublimirt sie zum Theil während der Zersetzung. Die Gase, welche sich aus der erhitzten Oxalsäure entwickeln, sind Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure. — Beim Erhitzen mit Glycerin zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure (über 180° erhitzt entsteht auch Kohlenoxyd). — Kalkwasser und Kalksalze fällen sie (bei Spuren Oxalsäure nach einigen Minuten) aus der neutralen oder aus der ammoniakalischen Lösung in Form eines weissen, pulvrigen Niederschlages ($2CaO,C^4O^6+4HO$), unlöslich in Ammon und Ammonsalzen, kaum löslich in freier verdünnter Essigsäure (Untersch. vom Kalkphosphat) oder Oxalsäurelösung, leichtlöslich in Salzsäure und in Salpetersäure. Das gefällte Kalkoxalat wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Kupferoxydsalzlösung (Kupferchlorid) allmählig in Kupferoxydoxalat übergeführt, ohne sich zu lösen. — In Gypswasser (Kalksulfatlösung) erzeugt die Lösung der Oxalsäure oder eines Alkalioxalats eine Fällung von Kalkoxalat. — Mit den meisten Salzen der

Schwermetalle giebt Oxalsäure mehr oder weniger schwerlösliche oder nichtlösliche Niederschläge. — Beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure oder beim Vermischen einer conc. Oxalsäurelösung mit conc. Schwefelsäure zerfällt sie unter Aufbrausen in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxydgas (beide Gase zu gleichen Vol.) — $C^4H^2O^8$ geb. $2CO^2$ und 2CO und 2HO. — Oxydirende Substanzen verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure. Dies geschieht leicht durch Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd, Chromsäure, Chlor, langsam durch Salpetersäure. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie unter Wasserstoffentwickelung in Kohlensäure verwandelt. — Gold scheidet sie aus seinen Lösungen metallisch ab. — Kalihypermangat verändert ihre superkalische Lösung nicht, auch beim Erhitzen nicht, bei Gegenwart von freier Schwefelsäure verwandelt es die Oxalsäure in Kohlensäure und wird entfärbt, schnell beim Erwärmen. — Kalische Kupferlösung wird durch sie nicht reducirt. — Mit Silbernitrat erzeugt sie einen weissen, in verd. Salpetersäure löslichen Niederschlag, der sich weder in saurer noch in ammoniakalischer Flüssigkeit durch Erwärmen reduciren lässt, getrocknet und erhitzt sich bräunt und verpufft.

Die Oxalsäuresalze oder Oxalate mit metallischer Base sind sämmtlich in Weingeist, Aether etc. unlöslich, die Alkalisalze, von denen es einfach saure oder neutrale, aber auch mehrfachsaure Salze giebt, sind farblos, in Wasser löslich, die Schwermetalloxalate sind in Wasser meist unlöslich, löslich jedoch in verdünnten Mineralsäuren. Die Oxalate der fixen Alkalien und alkalischen Erden werden durch schwache Rothgluth in Carbonate verwandelt, unter Freilassung von Kohlenoxydgas. Die Schwermetalloxalate hinterlassen beim schwachen Glühen entweder nur Metalloxyd (Zinksalz), oder ein Suboxyd (Blei-, Cadimumsalz), oder regulinisches Metall zurück (Kupfer-, Nickel-, Silbersalz). Beim Erhitzen des neutralen Ammonoxalats tritt unter anderen Zersetzungsprodukten auch Blausäure auf. Das neutrale Ammonsalz ist in 20 Th., das neutrale Kalisalz in 3 Th. kaltem Wasser löslich. Die sauren (2 und 4fach sauren) Alkalioxalate sind in Wasser schwerer löslich als die neutralen Das Kalksalz ist in Wasser und Weingeist unlöslich und hat aus wässriger Lösung gefällt und bei 100° getrocknet die Formel $2CaO,C^4O^6+2HO=146$. Bei 180° geht die Hälfte, über 200° das übrige Krystallwasser fort. Das Magnesiasalz, wenn einmal krystallinisch abgeschieden (was durch längeres Stehen oder Erwärmen der Lösung stattfindet), ist sehr schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Das Bleioxalat ist in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich und hinterlässt bei Luftabschluss bis über 300° erhitzt Bleisuboxyd.

Die Wägung geschieht als Kalkerde oder Kalkcarbonat oder Bleioxyd, oder man bestimmt volummetrisch mit Kalihypermanganat. 1) Man fällt die Oxalsäure aus der neutralen oder bei Abwesenheit von Kohlensäure aus der ammoniakalischen Lösung mittelst Chlorcalcium oder Kalkacetatlösung, wäscht den Niederschlag und trocknet ihn bei 100° ($2CaO, C^4O^6+2HO \times 0,49318 = C^4O^6$ (anhydr. Oxalsäure), oder besser man verwandelt das Kalkoxalat durch starkes Glühen in Kalkerde. $CaO \times 1,286 =$

anhydrische Säure (C^4O^6), oder $\times$ 2,25 = kryst. Säure ($2HO,C^4O^6+4HO$). 2) Man fällt aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Bleiacetat, trocknet den ausgewaschenen Niederschlag und glüht diesen unter Zutritt der Luft. PbO $\times$ 0,32287 = anhydrische Säure, — oder $\times$ 0,56502 = krystall. Säure. — 3) Man kocht die neutrale Lösung mit Goldchlorid. — Au $\times$ 0,54828 = anhyd. Oxalsäure (C^4O^6), — oder $\times$ 0,9594 = kryst. Oxalsäure. — 4) Man bringt die Oxalsäure oder das Oxalat mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure in einen Kolben und leitet die entwickelte Kohlensäure in ammoniakalische Kalklösung oder man bestimmt dieselbe in einer Weise wie S. 216—219, Bd. I, oder S. 8 und 9, Bd. II angegeben ist. — Das Gewicht der Kohlensäure $\times$ 0,8182 = anhydrische Oxalsäure (C^4O^6), oder $\times$ 1,43182 = krystallisirte Oxalsäure. — 5) Die volummetrische Bestimmung vergl. S. 28, Bd. I.

Vergiftung. Die Oxalsäure und ihre Salze sind Gifte, welche in Dosen von 5—15 Gm. gewöhnlich schnell (in 10—60 Minuten) tödten und im verdünnten Zustande giftiger wirken als im concentrirten. Die Oxalsäure wirkt wie jede andere nach Sauerstoff begierige Substanz, welche unverändert und schnell ins Blut übergeht, theils auch wohl chemisch, indem sie die gelöste Kalkerde im Blut und in anderen Körpertheilen unlöslich macht. (Vergl. Bd. I, S. 58 und 59, unter Kleesalz). Symptome einer Oxalsäurevergiftung sind meist Erbrechen dunkelfarbiger Flüssigkeit, Brennen in Schlund und Magen, weisse Färbung oder Flecke der Schleimhäute des Mundes, langsamer Herzschlag, kalte, klebrige Haut, bleigraue Fingerspitzen und Nägel, Convulsionen, Herzlähmung und Tod. — Gegenmittel sind mit Wasser angerührte Schlämmkreide, im Nothfall gebrannte Magnesia, ölige und schleimige Mittel, Kaffee. — Der Leichenbefund bietet aufgelockerte oder entzündete Schleimhäute der Verdauungswege. — Vergiftungsursachen giebt es in Menge, z. B. Verwechslung mit anderen krystallisirten Säuren, wie Weinsäure und Citronensäure; Verwechselung des „Sauerkleesalzes" mit Bittersalz, Weinstein. Ferner wird unreine Kleesäure unter dem Namen Zuckersäure als Putzmittel von Kupfer- und Messinggeräthen gebraucht, das Kalibioxalat als „Kleesalz" oder „Sauerkleesalz" bei der Wäsche zur Beseitigung von Tinten- und Rostflecken; eine Oxalsäurelösung, *Encrivore*, zum Auslöschen von Schriftzügen mit Galläpfeltinte; eine blaue Tinte, bestehend in einer Auflösung von Berlinerblau in Oxalsäurelösung. —

Der Nachweis der Oxalsäure in Vergiftungsfällen geschieht durch Extraction des Erbrochenen, des Mageninhaltes, des Harnes, vielleicht auch des Blutes und blutreicher Organe mittelst eines 80proc. Weingeistes, welchem auf 100 Th. circa 5 Th. 25proc. Salzsäure zugesetzt sind. Der Auszug wird zum Theil durch Destillation vom Weingeistgehalt befreit, der Rückstand mit Kali neutralisirt, in gelinder Wärme auf einen geringen Rückstand gebracht, dieser mit starkem Weingeist von Chlorkalium, Fett etc. befreit, der Salzrückstand in warmem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gelöst, filtrirt und im Filtrat nach Zusatz von Ammon die Oxalsäure mittelst Chlorcalciums gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, bei 100° getrocknet und bestimmt, oder man fällt das Filtrat mit Blei-

zuckerlösung aus, wäscht den Niederschlag und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff, um aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit durch vorsichtiges Abdampfen im Wasserbade die Oxalsäure in Krystallen darzustellen. Das Verfahren zur Erkennung, ob Kleesalz oder Oxalsäure als Gift dienten, findet man unter Kleesalz, Bd. I, S. 58 und 59, angegeben. Daselbst findet man auch die Umstände bemerkt, unter welchen Kleesäure in den menschlichen Leib eingeführt sein kann, ohne dass sie als Gift wirkte. Jedenfalls ist die Quantität der Oxalsäure entscheidend. Hätte man im Ganzen nicht über 0,5 Gm. wasserleere Kleesäure aus den Contentis, dem Harn, dem Erbrochenen zu extrahiren vermocht, so ist eine Vergiftung damit zweifelhaft, oder, wenn nicht andere Umstände dafür sprechen, zu verneinen.

Um im Harne Kalkoxalat nachzuweisen, säuert man denselben in einem klaren Glase mit Essigsäure an, und stellt $1^1/_2$ Tage bei Seite. Das Kalkoxalat setzt sich theils an die Glaswandung an, theils findet es sich im Bodensatz oder in den schleimigen Nebeculis. Die Unlöslichkeit in verdünntem Aetzammon, in kalter verdünnter Essigsäure, in Weingeist, die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure lassen das Kalkoxalat erkennen. Behufs der quantitativen Bestimmung dampft man den mit wenig Chlorcalcium versetzten Harn zur Syrupdicke ein, extrahirt zuerst mit ammoniakalischem, dann mit essigsaurem Wasser, löst den Rückstand mit verd. Salzsäure und fällt aus der filtrirten Lösung durch Ammon das Kalkoxalat.

Oxalsäure des Handels. Sie kommt im chemisch reinen, im reinen und im unreinen Zustande in den Handel. Die letztere, auch Zuckersäure genannt, enthält oft bis zu 8 Proc. Kali oder Natron und ist selten total farblos. In der reinen Säure findet man stets kleine Spuren Alkali, welche beim Erhitzen der Säure zurückbleiben. Das Erhitzen der Oxalsäurekrystalle geschieht in einem bedeckten Platintiegel. Etwaige Beimischung von Citronen- oder Weinsäure ergiebt sich aus der Veränderung der Kalihypermaganatlösung durch die superkalische Säurelösung beim Erhitzen bis zum Aufkochen. Eine Verfälschung der billigen Zuckersäure mit diesen Säuren ist nicht wohl denkbar, eine Verwechselung würde sich an der Form und Grösse der Krystalle wahrnehmen lassen. Eine Verfälschung mit Ammonsalzen ergiebt sich beim Uebergiessen der Krystalle mit Aetzkalilösung.

Oxyphensäure, Brenzcatechin, Pyrocatechin, $2HO,C^{12}H^4O^2$, ist ein Produkt der trocknen Destillation der physiologischen Gerbsäuren, des Catechu, des Kino, des Barytchinats etc. Man findet sie auch in den Produkten der trocknen Destillation des Ammoniakgummis und anderer ähnlichen Substanzen. Sie ist (nach *Büchner*) ein Bestandtheil des Holzessigs. — Sie bildet im reinen Zustande sublimirbare neutrale weisse Krystalle von bitterem Geschmack und liefert ein ölähnliches, aber bald krystallinisch werdendes Destillat. — Sie ist in Wasser, Weingeist, Aether leicht löslich, — färbt einen mit verd. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht (Untersch. von der Carbolsäure), — giebt mit Alkalien sich grün,

dann braun und schwarz färbende Lösungen, — reducirt Silbernitrat, — reducirt kalische Kupferlösung, so wie Kalihypermanganatlösung, — giebt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag ($2PbO,C^{12}H^{4}O^{2}$) — und färbt Eisenoxydulsalze nicht, aber Eisenoxydsalze dunkelgrün, welche Farbe Alkalien in Violetroth verändern.

Pyrogallussäure, $HO,C^{12}H^{5}O^{5}$ oder $C^{12}H^{6}O^{6}$ (*Acidum pyrogallicum*), sublimirt beim Erhitzen von Gallussäure oder eisenblaufärbenden Gerbstoffen bei einer Temperatur von 200—250° C. Die sublimirte reine Pyrogallussäure bildet seidenglänzende weisse Blättchen oder Nadeln von saurem und sehr bitterem Geschmack, welche sich in 3 Th. kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen, in weingeistfreiem Chloroform unlöslich sind, bei 115° schmelzen, bei 210° sieden und sublimiren unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Gallhuminsäure. Völlig trocken hält sich die Pyrogallussäure an der ammonfreien Luft unverändert, feucht oder in ammoniakalischer Luft bräunt und schwärzt sie sich (unter Sauerstoffaufnahme) allmählig. Dies geschieht auch in ihrer wässrigen Lösung und beim Kochen sehr schnell. In alkalischer Lösung absorbirt sie mit Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft, färbt sich dabei dunkelbraun, später braunschwarz, und es hinterbleibt beim Eindampfen neben huminartiger Kohle Alkalicarbonat und Alkaliacetat. Die alkalische, braun und schwarz gewordene Lösung wird durch einen Ueberschuss Oxalsäurelösung zum Theil entfärbt. — Durch kochende Aetzkalilauge wird sie in Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure umgesetzt. — Aetzbaryt verhält sich wie Aetzalkali. — In Kalkwasser getröpfelt erzeugt sie anfangs eine purpurrothe, jedoch schnell braun und schwarzbraun werdende Färbung. — Verdünnte Eisenoxydulsalzlösungen färbt sie blau, — verdünnte Eisenoxydsalzlösungen lebhaft roth, welche Farbe beim Erhitzen (unter Kohlensäureentwickelung) in Braun übergeht. — Sie reducirt in schwefelsaurer Lösung Kalihypermanganatlösung unter Kohlensäureentwickelung. — Sie reducirt kalische Kupferlösung und — scheidet die edlen Metalle aus Lösungen regulinisch ab (Quecksilberoxydsalze werden nur in Oxydulsalze verwandelt). — Conc. Schwefelsäure löst sie unverändert, verdünnte Schwefelsäure röthet sie zuerst und schwärzt sie alsdann. — Bleiacetatlösung erzeugt im Ueberschuss in der Pyrogallussäurelösung einen weissen, kleinflockig gelatinösen Niederschlag, etwas löslich in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Wasser und Weingeist. — Kochendheisse Brechweinsteinlösung fällt nur aus der conc. Lösung der Säure farblose, perlmutterglänzende Krystalle (SbO^{3}, $C^{12}H^{5}O^{5}$). — Kupferacetat erzeugt einen braungrünen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. — Ammonmolybdänat färbt die Lösung roth, welche Färbung durch Erwärmen nicht, auf Zusatz von Oxalsäurelösung sofort verschwindet.

Die Pyrogallussäure bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden keine Salze, mit Magnesia ein in Weingeist unlösliches, an der Luft braun werdendes Salz. Das Bleipyrogallat fällt aus der wässrigen oder weingeistigen Lösung der Säure auf Zusatz von überschüssigem Bleiacetat.

Es ist in Wasser schwer, in Essigsäure leicht, in Weingeist nicht löslich. Im Wasserbade getrocknet hat es die Formel $PbO,C^{12}H^5O^5$. Sein Gewicht mit 0,55143 ergiebt seinen Gehalt an Pyrogallussäure.

Vergiftung. Pyrogallussäure ist nach *Personne's* Versuchen eine giftige Substanz, dem Phosphorgifte ähnlich, indem sie durch Sauerstoffentziehung der Blutbildung entgegenwirkt; auch der Leichenbefund ergab die charakteristischen Erscheinungen nach Phosphorvergiftung. *Personne* brachte mit Hilfe einer Magensonde zweien Hunden 2 und 4 Grm. Pyrogallussäure bei. Fünfzehn Minuten nach der Injection machte sich die Wirkung erkennbar, alle Zufälle einer Asphyxie (Scheintod, Suspension der Lebensäusserungen) manifestirten sich und nahmen ganz den Charakter an, wie man sie bei einer Phosphorvergiftung beobachtet. Braune schaumige Erbrechungen, Traurigkeit, Zittern, zurückgezogener Bauch, um die Erweiterung der Brust zu erreichen. Nach einer Stunde hat das Thier Mühe, sich zu bewegen, die Glieder werden schnell kalt, Stöhnen; Emission eines braunen Harnes, Erbrechen, Gefühllosigkeit sind weitere Erscheinungen, welche mit ungemeiner Schnelligkeit zunehmen, und zwei bis drei Stunden nach der Injection liegt das Thier ausgestreckt, ohne eine andere Bewegung als die des Brustkastens, welchen es mühsam, um zu athmen, zu erweitern sucht. Dieser Zustand dauerte bis zum Tode, welcher bei dem Hunde, der 4 Grm. Pyrogallussäure erhalten hatte, nach 50, bei dem, welcher 2 Grm. erhielt, nach ungefähr 60 Stunden eintrat.

Die Section ergab eine sehr voluminöse Leber, deren Gallenblase über alles Maass ausgespannt war. Die mit ihr in Contact befindlichen Theile der Leber waren selbst mit Galle imprägnirt. Das Herz war schlaff, leistete dem Drucke des Fingers keinen Widerstand und enthielt in seinen Gefässen schwarzes geronnenes Blut. Die Harnblase war von einer braunen Flüssigkeit angefüllt, welche einer an der Luft agitirten alkalischen Pyrogallussäurelösung glich. Die mikroskopische Untersuchung des Herzens und der Leber ergab eine enorme Menge Fett. Die Fasern des Herzmuskels verschwanden unter den Fettküchelchen.

Die Leber des Hundes, welcher 2 Grm. Pyrogallussäure erhalten hatte und der ca. 5 Kilogr. wog, hatte ein Gewicht von 500 Grm., war also $^1/_{10}$ so schwer als der ganze Körper und so fettreich, dass sie an der Oberfläche des Wassers schwamm.

Vergiftungsursachen sind dadurch gegeben, dass die Pyrogallussäure von den Photographen und auch zu einigen Mitteln, die Haare schwarz zu färben, gebraucht wird.

Der Nachweis dürfte, da die Zersetzung der Säure im Verdauungswege sehr schnell vor sich geht, kaum gelingen. Contenta des Magens, Erbrochenes, wenn sie dick oder derb sind, extrahirt man kalt mit Weingeist, sind sie flüssig, ebenso mit Aether unter starkem Schütteln. Der Weingeistauszug, oder die Aetherschicht mit etwas Weingeist gemischt, wird abgedunstet, auf ein kleines Volum gebracht, mit Wasser vermischt (um Fett abzuscheiden), filtrirt und zu den Reactionen verwendet. Von dem

Auszuge bringt man einen Tropfen auf Eisenchloridpapier (vergl. S. 122) und lässt abtrocknen. Bei sehr geringer Menge Pyrogallussäure stellt sich allmählich ein bläulicher oder grauvioletter Fleck ein (Carbolsäure in starker Verdünnung verhält sich ähnlich, der Fleck ist aber gegen das Licht gehalten nicht in seiner Farbe zu erkennen). Ein Tropfen auf Nitroprussidnatriumpapier erzeugt beim Abtrocknen einen graulilafarbenen Fleck, der intensiver wird, wenn man nach dem Abtrocknen auf derselben Stelle wiederum 1 oder 2 Tropfen abtrocknen lässt. Betupft man diesen trocknen Fleck mit Aetzammon, so wird er dunkel röthlichbraun. Ein Tropfen des Auszuges auf Kalijodatpapier gebracht erzeugt allmählich einen ziegelfarbig rothen Fleck, welcher durch Ammon nicht verschwindet, sondern nur bräunlicher wird. Mit den Auszügen sind ferner die oben angegebenen anderen Reactionen vorzunehmen.

Pyrogallussäure des Handels bildet trockne weisse, zarte, leichte, perlmutterglänzende Blättchen, seltner Nadeln, ohne Geruch, aber von bitterem Geschmacke. Erscheinen die Krystalle grau oder bräunlich, so haben sie in feuchter oder ammoniakalischer Luft gelegen und sind für den Photographen werthlos. Eine Verunreinigung mit Gallussäure ergiebt sich aus der Auflöslichkeit in 3 Th. kaltem Wasser (Gallussäure erfordert 100 Th. Wasser). Eine Beimischung von fixen Stoffen findet man, wenn man eine Messerspitze der Krystalle auf Platinblech langsam erwärmt und die geschmolzene Masse allmählich verdampft. Es hinterbleibt zuletzt eine geringe Menge Kohle, welche unter starkem Erhitzen endlich vollständig verbrennt.

Traubensäure, $2HO,C^8H^4O^{10}$ (*Acidum uvicum*), ist gemeinlich ein natürlicher Begleiter der Weinsäure, daher auch im rohen Weinstein vorhanden, und kann auch künstlich aus Weinsäure dargestellt werden. Sie ist der Weinsäure ziemlich ähnlich, sowohl in Betreff ihres Verhaltens zu Lösungsmitteln, wie in Betreff der Constitution und Löslichkeit ihrer Salze. Ihre Krystalle ($2HO,C^8H^4O^{10}+2HO$) sind in 5 Th. kaltem Wasser, die Weinsäure in $^1/_2$ Th. löslich. Das Krystallwasser verliert sie bei 100° und wird dann weiss und undurchsichtig. Sie unterscheidet sich von der Weinsäure hauptsächlich dadurch, dass sie in freiem Zustande in wässrigen Lösungen von Chlorcalcium, Kalknitrat, Gyps Niederschläge erzeugt. Traubensaure Kalkerde ist leicht in verd. Salzsäure löslich, wird aber aus dieser Lösung (zum Untersch. von Kalktartrat) sofort durch Ammon wieder abgeschieden. Ihr Kalksalz ist in Salmiak überhaupt in Ammonsalzen, auch in verdünnter Essigsäure nicht löslich.

Valeriansäure, Baldriansäure, $HO,C^{10}H^9O^3$ (*Acidum valerianicum*), findet sich im alten Delphinthran und Fischthran, im Fussschweiss, im Harn bei acuter Leberatrophie, ferner in vielen Pflanzen, in grösster Menge in der Baldrianwurzel, in geringerer Menge in der Angelicawurzel, in den Früchten und der Rinde von *Viburnum Opulus*, in den Früchten des Hopfens, im Stinkasand, im Splint des schwarzen Flieders, in einigen

Theilen von *Anthemis nobilis*, *Matricaria Parthienum* etc. Künstlich wird sie z. B. aus dem Amylalkohol durch Oxydation mittelst Chromsäure dargestellt. Bei der fauligen Gährung und der Oxydation der Proteïnkörper, der Fette, des Valerols wird sie gebildet. Die Valeriansäure ist eine flüchtige, bei — 15° noch flüssige, leichtbewegliche Flüssigkeit und destillirbar. Sie bildet als einfaches Hydrat eine farblose öläbnliche Flüssigkeit von Baldriangeruch, zugleich erinnernd an den Geruch von faulem Käse, und verdünnt von saurem, nicht angenehmen, etwas brennend scharfem Geschmack. Unverdünnt ist sie ätzend. Spec. Gew. 0,932 bei 17,5° C., Siedepunkt 175°. Sie ist löslich in 30 Th. Wasser von 20° C., in jedem Verhältniss mischbar mit Aether, Weingeist, Chloroform, Eisessig. — Kommt die Valeriansäure mit wenig Wasser zusammen, so bildet sie ein dreifaches Hydrat, welches ein spec. Gew. von 0,95 und seinen Siedepunkt bei 165° hat. — Die Valeriansäure zersetzt Kalihypermanganat. — Mit Kupferacetat erzeugt sie nicht sofort einen krystallinischen blaugrünen Niederschlag (Untersch. von der Buttersäure), sondern später findet die Bildung öläbnlicher Tröpfchen (Kupfervalerianat) statt, welche nur langsam krystallinisch werden.

Die Valeriansäure bildet neutrale, saure und basische Salze, mit Schwermetalloxyden die beiden letzteren. Die Valerianate fühlen sich meist fettig an, riechen, wenn sie nicht ganz trocken sind, nach Baldriansäure und schmecken süsslich, hintennach etwas stechend. Valerianate der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, die der Schwermetalle darin weniger oder nicht löslich. (Vergl. auch Zinkvalerianat. Bd. I, S. 229). Das neutrale Bleisalz ist leicht löslich. Das Thonerdevalerianat ist ganz unlöslich. Die Valerianate haben die Eigenthümlichkeit auf die Oberfläche des Wassers gelegt wie der Kampfer zu rotiren. Die Valerianate werden durch Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Aepfelsäure zersetzt, nicht durch Buttersäure. Letztere wird durch Valeriansäure abgeschieden. Barytvalerianat ist löslich in 2 Th. kaltem Wasser, Barytcaprylat in 120 Th. Wasser, Barytcaprinat fast unlöslich. Das Caprylat ist in heissem Weingeist fast unlöslich.

Valeriansäure des Handels. Diese ist gewöhnlich das dreifache Hydrat, im Uebrigen von der Beschaffenheit des einfachen Hydrats (siehe oben). Die Güte ergiebt sich aus der Löslichkeit in Wasser von 16—18° C. Man wägt 1 Grm. der Säure genau ab, setzt 24 CC. Wasser hinzu und schüttelt einige Male kräftig; bei guter Säure erfolgt keine Lösung und man giebt nun nach und nach je einen Gm. Wasser hinzu, jedesmal umschüttelnd. Nach *Duflos* soll sich die Säure nicht in weniger als 26 Th. Wasser, aber auch nicht in mehr als 30 Th. Wasser lösen, im ersteren Falle würden Beimischungen, wie Essigsäure, Weingeist, Buttersäure, im anderen Falle in Wasser weniger lösliche Substanzen, wie Valeral, Valeraldehyd, Capronsäure etc. angedeutet werden. Durch Titrirung der mit schwachem Weingeist gelösten Säure mittelst Normal-Alkalis würde sich das richtige Terhydrat erkennen lassen; 3 Gm. des Terhydrats erfordern 25 CC. Normal-Kalilösung zur Neutralisation. Essigsäure weist man dadurch nach, dass

man die nur schwach mit Alkali übersättigte Valeriansäurelösung mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt und nach einigem Stehen filtrirt. Das Filtrat darf nicht die dunkle rothbraune Farbe des Eisenacetats zeigen. Buttersäure ergiebt sich in der wässrigen Lösung der Säure auf Zusatz von Kupferacetat durch eine Fällung oder Trübung.

Die aus der Baldrianwurzel abgeschiedene Valeriansäure soll mit der künstlich dargestellten nicht identisch sein, erstere liefert ein krystallisirbares Barytsalz, die letztere nicht (*Stalmann*).

Weinsäure, Weinsteinsäure, $2HO,C^8H^4O^{10}$ (*Acidum tartaricum*), ist ein häufiger Bestandtheil des süssen und sauren Saftes der Früchte und anderer Pflanzentheile*) und entsteht auch neben und aus der Traubensäure und im Verlaufe der Gährung neben anderen Säuren. Citronensäure im Citronensafte soll bei längerer Aufbewahrung zum Theil in Weinsäure übergehen. — Sie krystallisirt in sehr sauren, geruchlosen, grossen farblosen oder wasserhellen, harten, an der Luft beständigen, monoklinischen Prismen, deren vordere Flächen meist durch hemiedrische Flächen abgestumpft sind. Die Krystalle, welche beim Erwärmen electrisch werden, sind löslich in 1,5 Th. kaltem Wasser und noch weniger (0,5 Th.) heissem Wasser, auch leicht löslich in Weingeist (3 Th.), unlöslich in Aether, Chloroform etc.; sie schmelzen bei 170—180° und gehen in Metaweinsäure, Isoweinsäure etc. über; bei stärkerer Hitze zersetzen sie sich und die Destillationsprodukte sind Brenzweinsäure, Brenztraubensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Aldehyd, Furfurol etc. Beim Erhitzen und Verkohlen an der Luft verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs verbrennenden Zuckers. — Mit überschüssigem Kalkwasser giebt die freie Weinsäure (auch in kalter Lösung) einen weissen Niederschlag ($2CaO,C^8H^4O^{10}+4HO$). — Dieser Niederschlag entsteht auch auf Zusatz von Chlorcalciumlösung zu neutralen Tartratlösungen, jedoch nicht oder nur sehr langsam durch Kalksulfatlösung (Untersch. von der Traubensäure). Dieser Kalktartratniederschlag ist löslich in Essigsäure, überhaupt in freien Säuren und Ammonsalzen, leicht löslich in Kalihydratlösung, aber unlöslich in Kupferchloridlösung (Untersch. von der Citronensäure). — Kaliacetatlösung erzeugt in den mit Essigsäure sauergemachten nicht zu verdünnten Lösungen der Weinsäure und der Tartrate einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem Kalitartrat, welcher unlöslich in Weingeist, aber leicht löslich ist in Säuren, den Lösungen fixer Alkalien und in Aetzammon. — Bleiacetat erzeugt in Lösungen freier Weinsäure und der Tartrate einen weissen Niederschlag, welcher in Wasser und Weingeist, so wie in verdünnter Essigsäure fast unlöslich, aber in freier Weinsäure

*) Weinsäure findet man frei und an Basen gebunden in den Weinbeeren, Tamarindenfrüchten, Maulbeeren, Ananas, Gurken, dem schwarzen Pfeffer, in den Meerzwiebeln, der Kamillenblüthe, dem Löwenzahn, Queckenrhizom, den Kartoffeln, Sauerampfer, Schöllkraut, Bärlappkraut, Isländischem Moose etc.



und Ammontartrat, selbst in ammoniakalischer Ammontartratlösung, leicht löslich ist (im letzteren Falle Unterschied vom Bleimalat). — Die Weinsäure verhindert die Fällung von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Oxyden anderer Schwermetalle durch Alkali. Kalihypermanganatlösung wird von der Weinsäure langsam, in alkalischer Lösung schnell unter Abscheidung braunen Hyperoxyds zersetzt (Untersch. von der Citronensäure). — Kalische Kupferlösung reducirt die Weinsäure nicht, auch nicht Silbersalz.

Die Weinsäuresalze oder Tartrate sind neutrale oder saure. Das saure Kalitartrat erfordert circa 200 Th. kaltes und 18 Th. kochendes Wasser zur Lösung und ist im Weingeist ganz unlöslich. Das saure Natronsalz ist etwas leichter löslich in Wasser, aber unlöslich in absolutem Weingeist. Die Kalktartrate sind in Wasser sehr wenig, in Weingeist unlöslich. Die neutralen Alkalitartrate sind sehr leicht löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist. Mit Borsäure erzeugen Weinsäure und die Alkalitartrate nicht krystallisirende, amorphe Verbindungen oder Mischungen, aus welchen sich weder Borsäure, noch Weinsäure, noch saures Kalitartrat auf gewöhnlichem Wege ausfällen lassen. Das neutrale Magnesiatartrat ist amorph und krystalloïdisch. Das amorphe, durch Neutralisation der Weinsäurelösung mit Magnesia oder durch Vermischen einer Magnesiaacetatlösung mit einer Tartratlösung dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, geht aber beim Erwärmen oder durch Eintrocknen in den krystalloïdischen Zustand über, in welchem es 130 Th. Wasser zur Lösung bedarf.

Die Trennung der Weinsäure lässt sich, wenn sie frei vorhanden ist, entweder durch Digestion mit Weingeist oder durch Amylalkohol bewerkstelligen. Aus wässriger Lösung lässt sie sich durch Schütteln mit Amylalkohol ausziehen. In Verbindung mit Basen scheidet man sie durch Zusatz von Schwefelsäure oder Kalibisulfat ab und extrahirt sie mit Weingeist. Weinstein extrahirt man mit verdünntem Aetzammon, und fällt daraus wiederum durch Essigsäure unter Weingeistzusatz den Weinstein. Man wägt die Säure entweder als saures Kalisalz ($KO,HO,C^8H^4O^{10}$), welches im Wasserbade getrocknet mit 0,8 multiplicirt die Menge krystallisirter Weinsäure angiebt, oder als Bleitartrat, gefällt aus der essigsauren Lösung mit Bleiacetat, dann mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet ($2PbO,C^8H^4O^{10}$), dessen Gewicht mit 0,422536 multiplicirt der Menge kryst. Weinsäure entspricht. Man kann auch als Kalktartrat ($2CaO, C^8H^4O^{10} + 8HO$) wägen. Man macht die Weinsäure oder Tartratlösung genau mit Natroncarbonat neutral (bei Anwesenheit von Ammonsalz ist das Ammon durch Natroncarbonat und Kochung grössten Theils auszutreiben) und versetzt mit einem Ueberschuss Chlorcalciumlösung, erhitzt bis zum Kochen und stellt bei Seite. Nach einem Tage wird der Niederschlag mit wenig Wasser und einer grösseren Menge verdünntem Weingeist gewaschen und im tartrirten Filter bei circa 40—50° C. getrocknet. Sein Gewicht 0,577 mal genommen ergiebt das Gewicht der kryst. Weinsäure.

Vergiftung. Weinsäure und Weinstein sind zwar keine giftigen

Substanzen, die Weinsäure erzeugt aber zu 10—20 Gm. wie die Citronensäure heftige Koliken, und Weinstein, in kleinen Krystallen oder grob gepulvert in Mengen von 15—30 Gm. in den Magen eingeführt, bewirkt eine heftige örtliche Reizung und einen entzündlichen Zustand, welcher einen tödtlichen Ausgang nehmen kann, wie dies durch einige Vergiftungsfälle erwiesen ist. Weinsteinkrystalle oder Trümmer derselben werden sich durch Schlämmen mit schwachem Weingeist von den Contentis sondern lassen. Im Uebrigen vergl. unter Weinstein Bd. I. S. 60 und 61.

Weinsäure des Handels kommt selten verfälscht, eher verunreinigt durch Blei, Kupfer, Kalk oder Schwefelsäure vor. Im letzteren Falle fühlen sich die Krystalle feucht an, und ihre Lösung würde mit Chlorbaryum bei Gegenwart von verdünnter freier Salzsäure eine Trübung erzeugen. Die mit Natron neutralisirte Säurelösung verändert sich mit Schwefelwasserstoffwasser bei Gegenwart von Metallen. Kalkgehalt, beigemischte Alaunkrystalle, Krystalle von Alkalibisulfat verrathen sich durch ihre Unlöslichkeit in Weingeist.

Phenol, Carbolsäure, Phenylalcohol, Phenylsäure, Steinkohlentheer-kreosot, $C^{12}H^6O^2$ oder $HO,C^{12}H^5O$ (*Acidum phenicum, Acidum carbolicum*), ist ein hauptsächlicher Bestandtheil der Producte der trocknen Destillation der Steinkohlen, daher Bestandtheil des Steinkohlentheers. Es entsteht auch bei der trocknen Destillation der Knochen, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xantorrhoea hastilis*, mehrerer Körper der Salicylgruppe, der Chinasäure, und ist auch nachgewiesen im Bibergeil und im Harn der Rinder, Pferde, Menschen*). — Völlig rein krystallisirt Phenol in langen farblosen Prismen, welche bei 41° C. zu einer farblosen, etwas dicklich fliessenden Flüssigkeit schmelzen und bei 182° sieden. Der Gehalt nur einer sehr geringen Menge Wasser drückt den Schmelzpunkt und Siedepunkt bedeutend herunter, so dass bei einem Gehalt von 3 Proc. Wasser das Phenol bei mittlerer Temperatur flüssig ist. Das spec. Gew. ist 1,060 bei 41° C. Der Geruch ist eigenthümlich und durchdringend, kreosotartig, der Geschmack brennend, dem Geruch entsprechend. Das unverdünnte Phenol ist ätzend wie Eisessig und äusserlich und innerlich angewendet ätzend und giftig. Durch Verdünnung mit Wasser, Weingeist etc. mindert sich die ätzende Wirkung. — Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist löslich in 20 Th. Wasser von mittl. Temp. (Phenolwasser), wasserfrei löslich in 20 Th. Benzin, mischbar in allen Verhältnissen mit Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (nicht mit Petroleumäther), Eisessig, Glycerin (auch wasserhaltigem). Es ist auch leicht löslich in fetten Oelen und einigen ätherischen Oelen (Nelkenöl, Cassiaöl), ferner in Kali- und

*) Phenol kommt als solches nicht im Harn vor, dieser enthält aber eine Substanz, welche im Weingeist löslich ist und weder durch Bleiacetat noch durch Ammon gefällt wird, aber durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren zerfällt und Phenol giebt.



Natronlauge, mit den Alkalien darin alkalisch reagirende, krystallisirbare, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Verbindungen eingehend. — Alkalicarbonat wird vom Phenol nicht zersetzt. — Es coagulirt Eiweiss und bildet mit Leim eine klebrige, in Wasser unlösliche Masse.

Reactionen auf Phenol: a) Stark verdünnte Eisenchloridlösung mit einem 2—3fachen Volum wässriger Phenollösung geschüttelt giebt eine schön blaue, klare Mischung, welche längere Zeit ihre Farbe bewahrt (Unterschied von der Morphinreaction), von Oxalsäure und verd. Mineralsäuren entfärbt wird, und beim Aufkochen die blaue Farbe schnell verliert, trübe und kaffeebraun wird (Untersch. von der Gerbsäure). Bei Gegenwart vieler organischer Stoffe tritt die blaue Farbenreaction meist nicht ein. — b) Die blaue Mischung aus verdünnter Eisenchloridlösung und Phenolwasser mit Benzin oder Chloroform kräftig geschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt behält ihre blaue Farbe, die Benzin- oder Chloroformschicht ist aber gelb gefärbt. — c) Die mit Weingeist stark verdünnte Eisenchloridlösung färbt sich mit Phenolwasser blau und wird beim Kochen braun, bleibt aber klar. — d) 1 Vol. 25proc. Salpetersäure mit einem doppelten oder 3fachen Volum Phenolwasser gekocht färbt sich braunroth, wird dunkel und undurchsichtig unter Bildung von Pikrinsäure. Versetzt man die gekochte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einem gleichen Volum Benzin und schüttelt heftig um, so sondert sich die gelbgefärbte pikrinsäurehaltige Benzinschicht ab, schwimmend auf einer ziegelrothen wässrigen Flüssigkeit. In beiden oder zwischen beiden Flüssigkeitsschichten schwimmen braunschwarze Partikel oder solche Abscheidungen. — e) Chloriges Gas aus Kalichlorat und Salzsäure in das Phenolwasser geleitet bewirkt starke gelbe Trübung, und Chlorphenole scheiden in schweren gefärbten Tropfen ab. — f) Silber und Quecksilberlösungen werden beim Kochen mit Phenolwasser nicht oder kaum reducirt; Silberlösung wird nur sehr schwierig reducirt. Unreines Phenol reducirt jedoch leicht. — g) Kalische Kupferlösung wird nicht reducirt (unreines Phenol wirkt reducirend). — h) Kalihypermanganat wird in saurer und alkalischer Lösung sofort reducirt (unter Hyperoxydabscheidung). — i) Mit conc. Schwefelsäure lässt sich reines Phenol ohne Färbung mischen und unter Beihilfe von Wärme entsteht Sulfophenol oder Phenylschwefelsäure, welche mit Basen leichtlösliche, gut krystallisirende Sulfophenylate giebt.

Obgleich dem Phenol die physikalischen Eigenschaften einer Säure abgehen, so kann es doch durch Digestion mit Metalloxydhydraten oder durch Fällung mehrere salzähnliche Verbindungen eingehen. Phenylate oder Carbolate sind die des Kalis, Baryts, Bleies, dargestellt durch directe Einwirkung dieser Basen auf Phenol, sämmtlich löslich in Wasser, Weingeist, meist auch in Aether. Das Ammonsalz entsteht durch Einleiten von Ammongas in Phenol; es geht in geschlossenen Röhren bis 300° erhitzt unter Wasserabscheidung in Anilin über.

Abscheidung des Phenols. Ist die Phenolsubstanz alkalisch, so hat man sie mit verdünnter Schwefelsäure neutral zu machen, ist sie sauer, so macht man mit Natroncarbonat alkalisch. Das Phenol wird dann der Masse durch Schütteln mit Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff

entzogen. Den einen oder anderen Auszug lässt man freiwillig abdunsten und im Rückstande verbleibt Phenol. Enthält die Phenollösung Weingeist, so macht man mit Kalihydrat alkalisch und dunstet den Weingeist ab. In manchen Fällen kann man die Abscheidung durch Destillation bewirken, wobei man das bei 100° und darüber Uebergehende sammelt, um damit die Reaction zu bewerkstelligen. Behufs Abscheidung des Phenols aus Seife digerirt man diese mit einem gleichen Gewicht verd. Schwefelsäure und Wasser bis zur vollkommenen Zersetzung, sondert die wässrige erkaltete Lösung, schüttelt sie mit Chloroform aus, und digerirt und schüttelt mit der vom Chloroform durch ein nasses Filter gesonderten wässrigen Flüssigkeit wiederholt die Fettsubstanz, um diese dann wiederum mit Chloroform auszuschütteln. Dies wiederholt man bis zur Erschöpfung der Fettsubstanz. Aus einer Fettlösung wird das Phenol durch Schütteln mit heissem Wasser und Filtration durch ein nasses Filter ausgezogen. Aus dem Harn ist Phenol durch Destillation abzusondern und aus dem Destillat mit Chloroform auszuschütteln (hier ist Phenol gewöhnlich von Taurylsäure, eine dem Phenol ähnliche und verwandte Substanz, begleitet).

Vergiftung mit Phenol. Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange durch Einführung in den Magen oder durch äusserliche Anwendung auf Haut und in Wunden sind mehrere bekannt geworden. 5—15 Gm. Phenol sind Vergiftungsdosen, im verdünnten Zustande werden etwas grössere Mengen vertragen. Drei krätzkranke Frauenzimmer, berichtet *E. J. Machin* (Wigger's Jahresbericht, 1868), waren durch Versehen mit Phenol (insgesammt 60 Gm.) eingerieben. Sie klagten sofort über beissenden Schmerz und Kopfweh, und es folgten als Symptome der Vergiftung Bewusstlosigkeit, Kräfteverlust, krampfhafte Respiration, spärliches Erbrechen, Phenolgeruch der exspirirten Luft, Lungenhyperämie etc. Zwei der Frauenzimmer starben. *Sutton* (s. a. d. O.) theilt eine Intoxication eines 43jährigen Frauenzimmers mit, welches statt einer Dosis Opium 60 Gm. Phenol genommen hatte. *Sutton* fand die Patientin 5 Minuten nach der Vergiftung ohne Besinnung, mit schweissbedecktem Gesicht, zusammengezogener Pupille, schwachem intermittirendem Pulse von 100 Schlägen, stertorösem, nach Phenol riechendem Athem und schwacher Lividität der Lippen und Fingerspitzen. Anderthalb Stunden nach der Vergiftung trat starke Schwellung des Körpers und darauf der Tod ein. Der Leichenbefund ergab einige Entfärbung und Runzelung der Mundwinkelhaut, weisse Flächen der Mundhöhle, Trockenheit und Einkerbung der Zunge, Trockenheit, Schrumpfung und braune Färbung der Schleimhaut der Speiseröhre, Schlaffheit des Herzens und Leere der Herzkammern. Die Schleimhaut des Magens war leicht abziehbar und auf der Oberfläche der Magenfalten befanden sich verschiedene eigenthümliche trockne weisse Flecke, und das Innere des Magens schien schwach entzündet. — Der Harn ist dunkel, jedoch hat man darin Phenol in Menge und auch nicht nachweisen können (der frische unveränderte Harn enthält nie Phenol). — Der Nachweis des Phenols bietet keine Schwierigkeit, da es leicht durch Wasser ausgezogen und durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gesammelt werden kann. Sehr kleine Mengen Phenol können durch Genuss von Fleisch

aus der sogenannten Schnellräucherung, durch den Gebrauch einiger Mundwässer, welche Phenol enthalten, und auch als Medicament in den Magen eingeführt sein. Eine Vergiftung mit Phenol ist also nur constatirt, wenn sich wägbare Mengen auffinden lassen. Gegengift ist Zuckerkalk (Calcaria saccharata), von *Th. Husemann* empfohlen.

Phenol oder Carbolsäure des Handels. Es kommt von verschiedener Beschaffenheit und Reinheit in den Handel. Für den Arzneigebrauch sollte das völlig reine verwendet werden. Ein solches schmilzt nicht unter 40° C., ist vollständig farblos und löst sich durch Schütteln in 20—21 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, damit nach mehreren Minuten eine wenig trübe Lösung gebend. Die darauf folgende reine Waare enthält gemeinlich etwas Wasser und schmilzt schon bei circa 30° C. Die sogenannten reinen Phenole, deren Schmelzpunkt um 20° C. herumliegen, enthalten gewöhnlich kleine Mengen Kresol und erfordern daher 30—50 Th. Wasser zur Lösung. Sie lösen sich klar in 18—20proc. Aetzammon und färben sich damit nach einiger Zeit blau. Die besseren Sorten flüssiger Phenole des Handels sind farblose oder schwach röthlich gefärbte, klare Flüssigkeiten, welche circa 80 Proc. Phenol, 5 Proc. Kresol, 1 Proc. Phlorol*) und 10—14 Proc. Wasser enthalten und zu ihrer Auflösung 50—100 Th. Wasser erfordern. Schlechte Phenolsorten sind gefärbt, gelblich, roth bis braun. Da die gewöhnlichen Phenolsorten meist nur zu Desinfectionen Anwendung finden und Kresol und Phlorol, wenn auch weniger löslich in Wasser, mit der Desinfectionskraft des Phenols übereinstimmen, so werden beide Substanzen bei der Werthbestimmung des Phenols diesem gleichwerthig gehalten, jedoch mit der Rücksichtnahme, dass die Waare nicht mehr als 100 Th. Wasser zur Lösung erfordert. Das Phenolometer ist eine 25 Centim. lange, circa 6,5 Millim. weite calibrirte Glasröhre, welche in einer Höhe von 10 Centim. von ihrem Boden 10 gleiche centimeterlange Theilungen hat, von welchen die beiden obersten wiederum je in 10 gleiche Theile (Millim.) getheilt sind. Den unteren nicht graduirten Theil füllt man mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und den graduirten Theil mit dem Phenol, schüttelt kräftig durcheinander und stellt einige Stunden bei Seite. Es hat sich dann das Wasser des Phenols über der Mischung gesammelt und die Zahl der Zehnteltheilung, welche die Wasserschicht einnimmt, giebt die Vol.-Proc. des Wassergehaltes an. Das flüssige Phenol muss

*) Dem Phenol homologe Verbindungen: Kresol, Cressylalkohol; es gleicht dem Phenol, siedet aber bei 203° und ist schwerer in Wasser löslich als Phenol. — Phlorol, Phlorylalkohol, gleicht ebenfalls dem Phenol, siedet aber bei 220°, krystallisirt nicht, ist noch bei — 18° flüssig und sehr wenig löslich in Wasser. Die Reactionen haben Aehnlichkeit mit denen des Phenols. — Thymol, Thymolalkohol, wird aus dem Thymianöl, welches fast 50 Proc. davon enthält, abgeschieden, kommt in Tafeln schön krystallisirt in den Handel und wird sowohl als ein cosmetisches Desinfectionsmittel als auch als Arzneimittel wie Phenol angewendet. Es siedet bei 230°, schmilzt bei 44°, ist aber in Wasser sehr wenig löslich. Der Geruch ist angenehm, dem Thymian ähnlich. Da es sehr theuer ist und dabei nicht mehr leistet als reines Phenol, so ist es noch eine seltene Waare.

beim Verdampfen sich ohne Rückstand völlig flüchtig erweisen, in kaltes Wasser getropft untersinken und mit warmem Wasser gelöst mit einigen Tropfen Kalilauge und dann mit Jodlösung (wässrige, mit Jodkalium) bis zur schwachbräunlichen Färbung versetzt kein Jodoform ausgeben (vergl. unter Weingeist). Das krystallisirte Phenol kann etwas Naphthalin enthalten, es wird sich dann aber in kalter verdünnter Aetzkalilauge nicht klar lösen.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $HO,C^{12}H^{2}N^{3}O^{13}$ (*Acidum picrinicum*, *Acidum picronitricum*), entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Carbolsäure und deren Derivate, auf Indig, viele Harze, Seide etc. Reine Pikrinsäure bildet hellgelbe glänzende Krystallblätter, von saurer Reaction, sehr bitterem Geschmack und grosser Farbekraft. Sie schmilzt in der Wärme, sublimirt bei langsamem Erhitzen und verpufft beim schnellen Erhitzen unter starkem Russansatz. Sie erfordert 100 Th. Wasser von 15° C., 150 Th. Wasser von 7,5° und 25 Th. Wasser von 80° zur Lösung, aber noch mehr kaltes Wasser, wenn dieses Mineralsäuren enthält. Daher wird eine kalte gesättigte wässrige Lösung auf Zusatz einer Mineralsäure getrübt. Mineralsäuren, besonders Salzsäure mindern die Färbekraft. Reichlich ist sie in Weingeist, Aether, Amylalkohol, Chloroform, Benzin, Petroleumäther löslich, und die 5 letzteren Flüssigkeiten entziehen durch Schütteln einen grösseren Theil der Pikrinsäure der wässrigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung. Die Lösungen der Pikrinsäure in Benzin, Petroleumäther und in verdünnter Schwefelsäure sind farblos, die anderen Lösungsmittel lösen die Pikrinsäure aber mit gelber Farbe, Chloroform mit blassgelber Farbe. Die farblosen Lösungen auf weisses Papier getropft färben dieses aber gelb. — Die Pikrinsäurelösung färbt die Haut, und thierische Gewebefaser, wie Wolle, Seide, gelb, ohne dass die Farbe mit Wasser sich leicht abwaschen lässt (Flachs und Baumwollenfaser werden nicht gefärbt). — Kalkwasser erzeugt in der wässrigen Pikrinsäurelösung keine Trübung noch Fällung. — Alkalien und alkalische Erden, auch die meisten Metalloxyde in verdünnter Lösung erzeugen in dünnen Pikrinsäurelösungen keine Fällungen, Kaliacetatlösung früher oder später zarte, gutausgebildete gelbe nadelförmige Krystalle; — dagegen wird sie durch schwefelsaure Lösungen vieler Alkaloide, z. B. der Chinaalkaloide, vollständig als gelbes, in Wasser kaum lösliches Pikrinat gefällt. —

Ammoniakalische Kupfersulfatlösung (Lösung des officinellen schwefelsauren Kupferammons) erzeugt einen grünen Niederschlag. — Versetzt man eine Pikrinsäurelösung mit Eisenoxydulsulfat, kocht auf, versetzt dann mit überschüssigem Ammon, filtrirt, concentrirt das Filtrat und giebt einen Ueberschuss Essigsäure dazu, so scheiden allmählich die rothen Krystalle der Pikraminsäure*) aus. Letztere entsteht unter

*) Pikraminsäure bildet rothe Krystallnadeln, sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist und Aether mit rother Farbe löslich, auch löslich in Schwefelsäure und Salzsäure, daraus fällbar durch Ammon. Beim Kochen mit Salpetersäure geht sie wieder in Pikrinsäure über.



denselben Verhältnissen, wenn statt Eisenoxydulsulfat Schwefelmetalle, Zinnchlorür, Kupferchlorür, nascirender Wasserstoff, Schwefelwasserstoff (in weingeistiger Lösung des Trinitrophenols) in Anwendung kommen. —

Cyankalium oder Schwefelkalium in heisser kalischer Lösung, oder kalische Traubenzuckerlösung geben mit heisser Pikrinsäurelösung eine blutrothe*) Farbenreaction (in Folge der Bildung von Isopurpursäure). Daher färbt sich Pikrinsäurelösung beim gelinden Erwärmen mit Aetzkali-haltiger Cyankaliumlösung intensiv blutroth. — Mit Chlorkalk oder Salzsäure und Kalichlorat gemischt oder gelind erwärmt entsteht Chlorpikrin (Nitrochloroform), erkennbar an dem die Augen und Nase heftig reizenden Geruch. — Nach längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Zink auf wenig Pikrinsäurelösung und Ausfällen der Flüssigkeit mit Weingeist erhält man ein Filtrat, welches sich durch Kalibicarbonat vorübergehend blau färbt. —

Die Pikrinate sind gelbe Verbindungen, von denen das Kalisalz in kleinen, schönen gelben Blättern oder Nadeln aus einer Pikrinsäurelösung auf Zusatz von Kaliacetat abscheidet. Es erfordert über 200 Th. Wasser zur Lösung, ist aber auch in Weingeist löslich. Die Alkaloidpikrinate (ausgenommen Morphinpikrinat und die Pikrinate der flüchtigen und flüssigen Alkaloide) sind unlöslich in Wasser, welches freie Schwefelsäure enthält.

Man wägt die Pikrinsäure als Cinchoninpikrinat, mittelst Cinchoninsulfatlösung, welche mit Schwefelsäure sauer gemacht ist, aus der Pikrinsäure- oder Pikrinatlösung ausgefällt, mit Wasser ausgewaschen, bei sehr gelinder Wärme getrocknet und in der Wasserbadwärme geschmolzen. $C^{20}H^{12}NO,C^{12}H^{2}N^{3}O^{13} \times 0{,}588235 = C^{12}H^{2}N^{3}O^{13}$, oder $\times 0{,}6123 =$ $HO,C^{12}H^{2}N^{2}O^{13}$ (krystall. Säure).

Vergiftung. Trinitrophenol wird als Medicament, aber auch in der Färberei gebraucht. Im Bier will man es auch als Hopfensurrogat angetroffen haben. Vergiftungsdose ist vielleicht eine Menge von 5—10 Gm. Es vermindert die rothen Blutkörperchen und vermehrt die farblosen, dann erzeugt es künstlich Gelbsucht, durchdringt öfter genommen überhaupt fast alle Organe des Körpers. Vergiftung mit tödlichem Ausgange scheint noch nicht vorgekommen zu sein. Sein Nachweis ist nicht schwierig, da es sich durch Chloroform, Benzin, Aether seinen mit Schwefelsäure stark sauer gemachten Lösungen, selbst seiner Verbindung mit den Proteïnkörpern leicht entziehen lässt.

Pikrinsäure des Handels. Sie kommt als chemisch reine, reine oder krystallisirte und *en pâte,* vor. Die beiden ersteren Sorten bilden

---

*) Chrysophansäure ist schwer löslich in Wasser, weniger bitter und färbt sich mit alkalischen Flüssigkeiten, auch den Lösungen der Alkalicarbonate, purpurroth.



kleine blättrige oder schuppige blassgelbe glänzende Krystalle von sehr bitterem Geschmack. Verunreinigungen sind, aus der Darstellung herrührend, Salpeter, Natronsulfat, Natronpikrinat, Kochsalz. Als Verfälschungen figuriren Oxalsäure, Natronpikrinat, Kalkpikrinat. Die beiden letzteren sind explodirend, was die Pikrinsäure an und für sich nicht ist. Alle diese Substanzen sind leicht zu scheiden, da sie in Aether und Benzin nicht löslich sind. Man zerreibt 1,0 Gm. der Pikrinsäure zu Pulver, giebt dieses mit 60 Gm. Benzin in ein tarirtes Kölbchen, erwärmt (bis zu circa 40° C.) im Wasserbade und schüttelt wiederholt um. Nachdem man nach einer Stunde die warme Benzinlösung decanthirt hat, giebt man auf den Rückstand etwas (10 CC.) Aether, schüttelt, decanthirt, trocknet das Kölbchen aus und wägt. Das Mehrgewicht des Kölbchens sind die Verunreinigungen. Da Pikrinsäure in Aether weit löslicher ist, als in Benzin, so ist die Untersuchung auch schneller beendigt, wenn man nur Aether, auf 1 Gm. Säure 20 Gm. Aether, nimmt. Ein Erwärmen ist dann nicht statthaft. Pikrinsäure *en pâte* ist vor der Behandlung mit Benzin oder Aether in Wasserbade auszutrocknen, um den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen, der trockne Rückstand zu zerreiben und dann wie vorhin erwähnt mit Aether zu schütteln etc.

Kreosot, Buchenholztheerkreosot (*Kreosotum*), ein Produkt der trocknen Destillation des Buchenholzes und anderer Holzarten*), ist in seinen Eigenschaften dem Phenol (Carbolsäure) ähnlich, nur weniger giftig. Seine chemische Zusammensetzung ist keine constante (man sieht es z. B. als guajacylsaures Xylyloxyd, $C^{18}H^{11}O,HO,2C^{16}H^{9}O^{3}$, an). Es bildet eine neutrale farblose, zuweilen gelbliche, am Lichte höchstens bräunlich werdende, wie Oel fliessende, mit Chloroform in allen Verhältnissen klar mischbare, mit conc. Schwefelsäure sich braunroth färbende, aetzendbeissend und rauchig schmeckende, stark nach Rauch riechende Flüssigkeit von 1,060—1,085 spec. Gew. bei mittl. Temp. und einem Siedepunkte zwischen 200 und 206. Es ist zwar in physikalischer Hinsicht und als gährungswidrige, dem kleinen vegetabilischen und animalischen Leben feindliche Substanz dem Steinkohlentheerkreosot oder Phenol (S 135) ähnlich und wird auch in der Medicin durch letzteres ersetzt, unterscheidet sich aber dadurch, dass — 1) es nicht krystallisirt, — 2) es in verdünnter wässriger Lösung mit verdünnter Eisenchloridlösung eine gelbbraune oder nur flüchtig vorübergehende blaue, in Gelbbraun übergehende Farbenreaction erzeugt, — 3) es sich nicht in einem zweifachen Volum 18—20proc. Aetzammon klar löst (diese Lösung färbt sich später bläulich grün, endlich braun), — 4) es sich in 60—70 Th. Wasser löst, — 5) es mit einem

*) Aus Buchenholz wurde es zuerst auf den fürstlich *Salm*'schen Werken zu Blansko in Mähren und zu Dobriss in Böhmen, jetzt vom Verein für chemische Industrie bei Mainz bereitet. In England scheidet man es aus dem Stockholm-Tar ab.



gleichen Volum Schwefelkohlenstoff eine klare, mit mehr Volumen Schwefelkohlenstoff aber milchigtrübe Mischung giebt, — 6) es sich in circa 5 Volum Glycerin erst nach längerem Schütteln löst, und diese Lösung auf Zusatz von Wasser sich milchig trübt, — 7) es mit einem gleichen oder doppelten Volum Collodium durchschüttelt keine starre gelatinöse Mischung (wie Phenol) liefert.

Ein Wassergehalt ergiebt sich beim Vermischen und Schütteln mit einem 25fachen Volum Benzin durch eine trübe Lösung und dem Absetzen von Wassertröpfchen an die Gefässwandung, oder wenn Kreosot in einem Glascylinder gelind erwärmt wird, durch Beschlagen des oberen kalten Cylindertheiles mit Wassertröpfchen. Circa 3 Proc. Wasser enthält das Kreosot gewöhnlich.

Obige bemerkte Unterschiede des Buchenholztheer- und Steinkohlentheerkreosots haben nur Beziehung zu den reinen Präparaten. Für die pharmaceutische Praxis genügen die unter 2, 3, 6 und 7 bemerkten Punkte, verausgesetzt, dass das Kreosot sich mit Chloroform völlig klar mischt. Ein Eupiongehalt des Kreosots würde an der unvollkommeneu Lösung in verdünnter Aetzkalilauge zu erkennen sein.

Anilin, Phenylamin, $C^{12}H^{7}N$, ein giftiges flüchtiges Alkaloid, findet sich neben anderen organischen Basen unter den Produkten der trocknen Destillation vieler stickstoffhaltiger organischer Stoffe, entsteht auch aus der Einwirkung von Ammon auf Phenol beim Erhitzen bis auf 300°, bei der Behandlung von Nitrobenzol mit reducirenden Stoffen etc. Es ist besonders im Steinkohlentheer und dem destillirten Knochen- oder *Dippel*'schen Oel (*Oleum animale aethereum*) enthalten. Die gewöhnliche fabrikmässige Darstellung ist, Nitrobenzol, Eisenfeile und Essigsäure aufeinander wirken zu lassen und der Destillation zu unterwerfen ($C^{12}H^{5}NO^{4}$ und 6HO geb. $C^{12}H^{7}N$ und 4HO). — Das reine Anilin bildet eine farblose, stark lichtbrechende, gegen Lackmus indifferente, wie Oel fliessende, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstende, bei 182° kochende, mit den Wasserdämpfen destillirende Flüssigkeit von weinartigem aromatischem Geruch und bitterem brennendem Geschmack, von 1,028 sp. Gew. bei mittlerer Temp., sehr wenig löslich in Wasser und demselben eine schwach alkalische Reaction mittheilend. Es ist mit Weingeist, Aether, Chloroform, den meisten fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniss mischbar, dagegen löst es ein circa gleiches Volum Schwefelkohlenstoff oder Benzin klar auf, ist aber wenig löslich inmehreren Volumen Schwefelkohlenstoff oder Benzin. Glycerin löst etwas mehr Anilin als Wasser.

Die Anilinsalze schmecken nicht bitter, krystallisiren meist und sind in Wasser und Weingeist, viele auch in Aether löslich. Das Sulfat ist in kaltem absolutem Weingeist wenig, in heissem leicht, in Aether nicht löslich. Das Oxalat ist schwer in kaltem absolutem Weingeist, nicht in Aether löslich. Das Hydrochlorat ($C^{12}H^{7}N,HCl$) ist in Wasser, Weingeist und Aether, nicht in kaltem Chloroform löslich. Die Anilinsalze werden durch Aetzalkali zersetzt, und der alkalischen Mischung entzieht man das

Anilin durch Aether, welcher es beim Verdunsten in Form ölähnlicher Tropfen hinterlässt.

Reactionen auf Anilin. — Natronphosphomolybdänat bewirkt in der schwefelsauren oder oxalsauren Lösung des Anilins sofort einen in Blau übergehenden gelblichen Niederschlag, welcher in 18—20proc. Aetzammon sich mit dunkelblauer Farbe klar löst (Unterschied vom Coniin und Nikotin). — Jodirte Jodkaliumlösung, Kaliumcadmiumjodid und auch Kaliumquecksilberjodid erzeugen in sauren verdünnten Anilinlösungen keine Fällung (Untersch. von Coniin und Nicotin). — Gerbsäure erzeugt in der (nicht sauren oder ammonfreien) Anilinlösung nur dann eine weissliche Fällung, wenn der Anilingehalt mehr denn $^1/_{35}$ beträgt. Das Anilintannat ist in verdünnter Essigsäure oder freiem Aetzammon löslich, fällt aber aus diesen Lösungen schwer wieder aus, wenn man vorsichtig Ammon oder Essigsäure hinzugiebt (vergl. auch unter Coniin). — Wird eine wässrige Anilin- oder Anilinsalzlösung mit nur wenig einer wässrigen Chlorkalklösung oder einer Natronhypochloritlösung versetzt, so färbt sie sich purpurviolett, welche Farbe allmählich in Schmutzigroth übergeht, und durch Säure rosaroth wird. (Vergl. auch unter Anilin des Handels). — Giebt man zu (10 CC.) einer stark verdünnten, wässrigen, stark salzsauren Anilinlösung einige (2—3) Tropfen conc. Eisenchloridlösung, so dass die Mischung gelblich gefärbt ist, und erhitzt allmählich, so färbt sich die Flüssigkeit allmählig dunkler, wird zuletzt undurchsichtig violettbraun, und bis zum Aufkochen erhitzt scheidet sich ein Farbstoff ab, welcher in einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, hierauf mit 60proc. Weingeist übergossen, sich darin mit violetter Farbe löst. Die vom Farbstoff abfiltrirte wässrige Flüssigkeit mit einem gleichen Vol. Chloroform geschüttelt bildet in der Ruhe zwei himbeerrothe und nur etwas nüancirte Schichten. Diese Reaction weist noch ein $^1/_{2500}$ Anilin an. — Giebt man zu einer verdünnten, mit verd. Schwefelsäure gut sauer gemachten Anilinlösung etwas Manganhyperoxyd und schüttelt eine Minute, so färbt sich die Flüssigkeit blau bis purpurroth, intensiver beim gelinden Erwärmen auf 50—60° C. Die Färbung lässt sich am besten im Filtrat erkennen. Auch rothes Blutlaugensalz und Kalibichromat bewirken eine ähnliche Reaction, jedoch eine nicht immer so sichere wie Manganhyperoxyd. Eine salzsaure Anilinlösung giebt dieselbe Reaction, nur ist diese hier etwas weniger empfindlich. Der im Filter bleibende Rückstand mit Wasser abgewaschen und dann mit Weingeist übergossen giebt aufs Neue ein gesättigt violettes Filtrat. — Wird Anilin oder Anilinsalzlösung mit einem starken Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und dann mit etwas Bleihyperoxyd versetzt, so findet eine dunkelgrüne Farbenreaction statt (bei Gegenwart von Toluidin geht die grüne Farbe schnell in Rosa über). — Quecksilberchlorid erzeugt einen voluminösen, weisslichen, dann krystallinisch werdenden Niederschlag. — Aus Silbernitratlösung scheidet das käufliche Anilin beim Erhitzen Silber als Metallspiegel ab. Reines Anilin bringt beim Erwärmen mit Silberlösung einen schwarzbraunen, mit Goldlösung einen purpurfarbenen Niederschlag hervor. — Kalihypermanganat wird reducirt, — kalische

Kupferlösung nicht. — Pikrinsäure giebt in schwefelsaurer Anilinlösung keine Fällung, ebensowenig Goldchlorid, Platinchlorid in der salzsauren Anilinlösung. Das Platinchloridsalz ist in Aether nicht, in Aetherweingeist nur wenig löslich. Daher entsteht durch Platinchlorid nur in einer starkweingeistigen Lösung des Anilinmuriats eine Fällung. — Aetzalkali, Aetzbaryt, Aetzkalk scheiden Anilin aus seiner Salzverbindung aus und dieses wird durch Schütteln mit Aether aufgenommen, welcher beim Verdunsten an der Luft das Anilin in Form ölähnlicher Tropfen zurücklässt. In der Kälte scheidet Ammon das Anilin, in der Wärme Anilin das Ammon aus den bezüglichen Salzverbindungen ab. — Freies Anilin, auch in der wässrigen Lösung, erzeugt wie alle anderen flüchtigen Basen um einen mit 12,5proc. Salzsäure benetzten und genäherten Glasstab weisse schwere Nebel. — Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure giebt Anilin Pikrinsäure. — Vergl. Bd. I. S. 91.

Vergiftung. Anilin ist eine giftige Substanz, die sowohl in den Magen in stärkerer Dose eingeführt, auch in Dampfform aufgeathmet gefährliche Krankheitserscheinungen hervorruft. Auch viele der Anilinfarben haben eine toxische Wirkung. Vergiftungsfälle mit reinem Anilin sind noch nicht vorgekommen. Eine letale Dosis dürfte mindestens 15 Gm. sein. *Eulenburg* sah bei einem Kaninchen, welches den Dämpfen von 100 Tropfen Anilin ausgesetzt wurde, nur ein geringes Speicheln, bisweilen, nach Einwirkung der Anilindämpfe, schläfriges Wesen. Die Abscheidung und der Nachweis des Anilins ist nicht schwierig, zuweilen wird aber der Nachweis, ob die Vergiftung mit Nitrobenzol, Anilin oder einer Anilinfarbe verursacht ist, seine Schwierigkeiten haben. (Vergl. unter Nitrobenzol und Anilinfarben). Die Abscheidung des Anilins ist derjenigen des Coniins ähnlich und es lässt sich zum Theil Anilin durch Destillation, theils durch Schütteln mit Aether aus der mit Aetzkali versetzten Lösung bewirken. Die Wägung geschieht in derselben Weise wie die des Coniins und zwar als Anilinhydrochlorat. — $C^{12}H^7N,HCl \times 0,71815 = C^{12}H^7N$.

Anilin des Handels, Anilinöl, ist kein reines Anilin, enthält vielmehr verschiedene Mengen Toluidin, auch kleine Mengen Benzol, Phenol, Nitrobenzol, Essigsäure, Aceton, Acetanilid etc. Je nach dem Verhältniss der beiden Basen Anilin und Toluidin zu einander wird das Anilinöl auch zur Darstellung gewisser Farben angewendet. *Reimann* unterscheidet Kuphanilin und Baranilin. Das erstere, bei 180—190° siedend, besteht z. B. aus circa 90 Anilin, 5 Toluidin, 5 Odorin und Wasser, das Baranilin, bei 195—215° siedend, aus 70 Toluidin und 30 Cumidin und Cymidin. Eine Mischung aus 3 Kuphanilin und 1 Baranilin giebt z. B. die beste Fuchsinausbeute. Zur Prüfung auf Toluidin verfährt man nach der von *A. Rosenstiehl* gegebenen Anweisung: Bringt man zu Anilin, das in Wasser suspendirt ist, einige Tropfen Chlorkalklösung, so geht die intensive blaue Färbung, die zuerst auftritt, rasch in Braun über. Bei Gegenwart homologer Alkaloide tritt die blaue Färbung immer weniger hervor, sie wird durch die braunen Produkte verdeckt, welche das Toluidin liefert. Setzt man aber zu der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas Aether

und rührt fleissig um, so werden durch denselben alle diese braunen Körper zurückgehalten und das Wasser färbt sich sehr rein blau. Um auf diese Weise Spuren von Anilin, z. B. im Toluidin, nachzuweisen, löst man circa 1 Gm. des Alklaloids in 10 Kubikctm. Aether, setzt ein gleiches Vol. Wasser zu und fügt zu dieser Flüssigkeit tropfenweise eine Chlorkalklösung von 1,055 spec. Gewichte, indem man nach jedem Zusatz umrührt. Bei Gegenwart sehr kleiner Mengen Anilin färbt sich das Wasser allmählich blau; die Wirkung des Chlorkalkes muss vollständig abgewartet werden. Für 1 Gm. Alkaloid sind circa 5 Kubikctm. Chlorkalklösung von 1,055 spec. Gewicht nothwendig; die vorhandene Menge Anilin kann man durch Vergleichung mit Normallösungen annähernd bestimmen. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit Pseudotoluidin anstatt Anilins, so färbt sich das Wasser allmählich gelb, während der Aether eine schwach gefärbte Basis aufnimmt, deren Salze eine schöne röthlich-veilchenblaue Farbe besitzen. Dekanthirt man diese Aetherschicht und rührt sie mit schwach saurem Wasser um, so nimmt die Flüssigkeit eine Farbe an, die sich in Bezug auf Schönheit und Intensität mit der eines übermangansauren Salzes vergleichen kann. Diese Reaction ist sehr empfindlich, sie gestattet das Pseudotoluidin auch in kleinen Mengen, in Gegenwart beider Basen, des Anilins und Toluidins, nachzuweisen. — Das Toluidin giebt mit Chlorkalk nur negative Resultate, die meisten übrigen Reactionen, welche zur Nachweisung des Anilins vorgeschlagen worden sind, beruhen auf dessen Umwandlung in *Perkins*'sches Violett durch verschiedene oxydirende Mittel. Dieses Violett wird durch Säuren in Blau, Grün und endlich in Gelb nuancirt; die blaue Färbung ist bei weitem die intensiveste, und sie muss daher hervorgerufen werden, wenn es sich um die Nachweisung kleiner Mengen Anilin handelt. Sicher lässt sich dieselbe erhalten mit Schwefelsäurebishydrat, in welchem sie sehr beständig ist, wenn die Concentration der Säure sich nicht ändert. — Alle Körper, welche in Gegenwart von Schwefelsäure Chlor oder aktiven Sauerstoff entwickeln, wie chlorsaure Salze, Sauerstoffverbindungen des Chlors und Mangans, Bleibioxyd, Chlor, Sauerstoff, der sich am Pol eines galvanischen Elementes entwickelt, ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure, geben mit Anilin und Pseudotoluidin sehr intensive blaue Färbungen, Toluidin aber giebt mit keinem derselben eine Färbung.

Wendet man dagegen Salpetersäure als oxydirenden Körper an, so geben Anilin und Pseudotoluidin in Kälte keine Färbung, Toluidin aber zeigt eine sehr reine und sehr intensive blaue Färbung. Diese Reaction muss sorgfältig ausgeführt werden, um zu gelingen; das Toluidin muss in Schwefelsäurehydrat gelöst werden, von der Lösung müssen nach dem Erkalten einige Kubikctm. in ein trockenes Probierglas gegossen und hierzu muss ein Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden. Die Färbung erscheint in einer Sekunde, dauert eine Minute an und geht dann in Violett und Roth über. Sie lässt sich benützen, einmal, um kleine Mengen salpetersaurer Salze in Gegenwart von Chlorverbindungen und chlorsauren Salzen, und zweitens, um kleine Mengen Toluidin, z. B. in käuflichem Anilin, nachzuweisen; im letzteren Falle entsteht aber nicht eine blaue Färbung,

sondern eine Farbe, die zwischen Blutroth und Violettblau schwankt, indem sie je nach der relativen Menge des Toluidins durch alle Zwischenstufen geht. Um Irrthümer zu vermeiden, ist es aber wesentlich, dass chlorfreie Säure angewendet wird; die kleinste Menge Chlor in Gegenwart von Salpetersäure färbt das Anilin blau.

Die Beimischung von fetten und ätherischen Oelen, Theersubstanzen, Nitrobenzol etc. ergiebt sich, wenn man 100 Tropfen des Anilinöles mit 20 Vol. 25proc. Salzsäure mischt, dann mit kaltem Wasser auf 100 Vol. verdünnt, nur sanft schüttelt und bei Seite stellt. Die Lösung des reinen Anilinöls bleibt klar und setzt weder am Boden, noch auf dem Niveau der Flüssigkeitssäule etwas ab. — Die Werthbestimmung und Beurtheilung des Anilinöls geschieht nach *Reimann* in folgender Weise: Es werden 100 CC. des Anilinöls in eine tubulirte Retorte gebracht, die mit einem *Liebig*'schen Kühler verbunden ist. Als Vorlage dient ein in Cubikcentimeter getheiltes Glas. In den Tubus der Retorte ist ein Thermometer eingesetzt. Man steigert nun im Oelbade die Temperatur nach und nach und notirt die Temperatur und die zwischen gewissen Temperaturgrenzen übergehenden Oelmengen. — Die Güte des Anilinöls allein nach dem spec. Gew. zu bestimmen ist zu unsicher, dagegen ist sie von vielem Werth nach geschehener Siedepunktbestimmung. Käufliches (kölnisches) Anilinöl fängt schon bei 175—180° an zu sieden, der Siedepunkt steigt allmählich bis 190° und ist von hier bis 205° fast Grad für Grad constant. Der grösste Theil desselben siedet gewöhnlich bei 195°. Höchst selten hat käufliches Anilinöl einen constanten Siedepunkt. Zu leicht siedende Anilinöle (manchmal schon bei 140° anfangend zu sieden) enthalten einen Ueberschuss von Odorin (Siedepunkt 133°), das für die Fabrikation nicht sehr zuträglich ist; zu schwer siedende werden dagegen zu wenig Anilin, zu viel Toluidin und ausserdem Chinolin (Siedepunkt 239°), sowie schwere Theeröle enthalten. Für die Fabrikation des Fuchsins findet *Reimann* am zweckmässigsten ein solches Oel, welches bei circa 175° anfängt zu sieden. Bis 190° gehen 10—15% des Oeles über, während die Hauptmasse zwischen 190 bis 195° übergeht. Hier ist auch der Siedepunkt fast Grad um Grad bis zu 200° herauf constant. Bei 200° müssen 80% übergegangen sein. Für Blau und Violett- (Farben-) Fabrikation wendet man zweckmässig ein schwereres Oel an, am besten ein solches, das erst nahe bei 190° anfängt zu sieden und von dem bis 200° höchstens 60% übergehen. — Die Siedepunkte sind für Benzol 80°, Toluol 108°, Anilin 182°, Toluidin 198°, Nitrobenzol 213°, Nitrotoluol 225°. — In Betreff der spec. Gewichte ist zu bemerken, dass Anilin 1,028, Toluidin 1,002 wiegt, dass ein Anilin mit 1,030 spec. Gew. dichtere Körper wie Nitrobenzol, mit weniger als 1,000 spec. Gew. leichtere Körper wie Benzol, Aceton enthält. Bei der Destillation hält sich das Thermometer bei 186—189° und dann bei 192—195° etwas länger stationär als bei anderen Temperaturen. Das bei ersterer Temperatur Uebergehende hat ein spec. Gew. von 1,018—1,019 und wird als ein Gemisch aus 2 Anilin und 1 Toluidin angesehen, und das bei der anderen Temperaturhöhe

übergehende Destillat mit circa 1,010 spec. Gew. wird als ein Gemisch aus 1 Anilin und 2 Toluidin angenommen.

Conydrin, Conhydrin, $C^{16}H^{17}NO^{2}$, wurde neben Coniin in den Blüthen und Früchten des gefleckten Schierlings, ungefähr in einem Verhältniss von 1 Conydrin zu 15 — 20 Coniin aufgefunden. Reines Conydrin bildet perlglänzende, irisirende, blättrige, an der Luft beständige Krystalle von schwachem Coniingeruche und geringerer Giftigkeit als Coniin. Die Krystalle schmelzen bei circa 120°, sublimiren zwischen 100—200° und sieden bei 226°. Ihre Lösungen in Wasser, Weingeist, Aether etc. reagieren stark alkalisch. Von den Conydrinsalzen krystallisiren das Sulfat und Nitrat, dagegen das Hydrochlorat und Acetat nicht. — Mit dem Phosphorsäureterhydrat in geschlossenem Gefäss bis auf 200° erhitzt zerfällt es in Wasser und Coniin.

Coniin, $C^{16}H^{15}N$ (*Coniinum*), ein giftiges, flüchtiges Alkaloid, findet sich neben Conydrin, wie es scheint, nur im gefleckten Schierling (*Conium maculatum*) und in grösster Menge (circa 1,2 Proc.) in den nicht ganz reifen Früchten dieses Doldengewächses. Die frischen Blätter enthalten circa $^1/_{15}$ soviel Coniin, die getrockneten ungefähr 0,05 Proc. — Das Coniin, ein sehr giftiges Alkaloid, bildet eine farblose oder, in Folge der Lufteinwirkung, gelbliche bis bräunliche, alkalische Flüssigkeit von 0,88—0,89 spec. Gewicht. Der Geruch ist durchdringend widerlich schierlingsartig, an Mäuseharn erinnernd, der Geschmack ist scharf und dem Geruch entsprechend. Der Siedepunkt liegt zwischen 160 und 180°, mit den Wasserdämpfen destillirt es unter geringer Zersetzung, das Coniin ist aber auch bei gewöhnlicher Temperatur und selbst in seiner wässrigen Lösung langsam flüchtig, — denn von einem mit 12,5proc. Salzsäure benetzten und genäherten Glasstabe senken sich (wie bei Ammon) schwere weisse Nebel nieder. — Beim Erhitzen an freier Luft verbrennt es mit leuchtender russender Flamme. Es ist löslich in fast 100 Th. Wasser von mittlerer Temp., die Lösung trübt sich aber beim Erwärmen, da Coniin in warmem Wasser weniger löslich ist (Unterschied vom Nicotin); umgekehrt löst Coniin bei mittlerer Temperatur 0,25 Th. Wasser, bei —4° sogar ein gleiches Volum, welche Lösungen sich beim Erwärmen ebenfalls trüben. Mit Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar und dessen Anwesenheit macht es löslicher in Wasser. Es ist ferner löslich in 6 Th. Aether, leichtlöslich in Chloroform, Amylalkohol, Benzin, Petroläther, ätherischen und fetten Oelen, Glycerin (20 Th.), weniger in Schwefelkohlenstoff. — Der wässrigen mit Aetzkali versetzten Coniinlösung entziehen damit geschüttelter Aether, Petroläther, Benzin, leicht das Coniin. — Coniin ist eine starke Base und fällt die meisten Oxyde der Schwermetalle. Es fällt auch das Bleioxyd, aber bei gelinder Wärme wird aus dem Sulfat, Oxalat oder Tannat des Coniins durch Bleioxyd allmählig Coniin abgeschieden. — An der Luft verharzt sich Coniin und wird braun. Unter Lufteinfluss auf die wässrige oder weingeistige Coniin-Lösung und besonders beim Abdampfen findet Freiwerden von Ammon und die Bildung einer

harzartigen, bitteren, in Weingeist und in Salzsäure leicht, in Wasser und Aether schwieriger löslichen Substanz statt. Aus der salzsauren Lösung wird diese Substanz durch Alkalicarbonat wieder gefällt.

Die Coniinsalze sind neutral, leicht löslich in Wasser, Weingeist, auch löslich in Aetherweingeist, unlöslich in Aether. Einige krystallisiren nicht (z. B. das Sulfat, Nitrat, Acetat, Tartrat). Trockne Coniinsalze sind geruchlos, in der wässrigen Lösung aber exhaliren sie in Folge der Veränderung durch die Luft Schierlingsgeruch und gehen allmählig, besonders bei Säureüberschuss oder beim Erwärmen, durch Roth in Violett, Blau, Grün und Braun über.

Reactionen auf Coniin und Coniinsalze: Jodirte Jodkaliumlösung erzeugt einen blassbraunrothen Niederschlag. — Natronphosphomolybdänat*) bewirkt in der verdünnten, schwefelsauren oder oxalsauren Lösung einen gelblichen, voluminösen, amorphen Niederschlag, welcher mit 18—20proc. Aetzammon übergossen, diesen hellblau färbt (gegen weisses Papier zu betrachten); später sich blau färbt, aber vom Aetzammon wenig gelöst wird (Unterschied vom Nicotin und Anilin). (Grenze der Reaction circa bei $^1/_{1500}$). — Kaliumcadmiumjodid erzeugt in verdünnten sauren Lösungen eine starke gelblichweisse Fällung, schwer löslich in überschüssigem 10proc. Aetzammon (Grenze der Reaction bei circa $^1/_{850}$), — Goldchlorid nur in der wenig verdünnten salzsauren Lösung einen gelben, in Wasser löslichen — (Palladiumchlorür einen braunrothen) Niederschlag, — (Platinchlorid in der weingeistigen conc. Lösung eine tiefrothe krystallinische Abscheidung). — Quecksilberchlorid erzeugt in der Coniinsalzlösung keinen, in der wässrigen Coniinlösung einen voluminösen flockigen weissen (gelblichweissen), in Weingeist schwer löslichen Niederschlag, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammensintert, gelblich wird und erkaltet eine harte brüchige krystallinische weissliche Masse darstellt. — Neutrale Eisenchloridlösung, ein bis zwei Tropfen, zu einer wässrigen Coniinlösung (circa 6 CC.) gesetzt, trübt sich in Folge der Ausscheidung von etwas Eisenoxydhydrat. Kocht man nun, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und wird klar (Ammon verhält sich ähnlich, jedoch zum Untersch. vom Phenol und vom Anilin). — Kaliumquecksilberjodid**) erzeugt in mässig sauren, auch selbst in verdünnten Coniinlösungen einen weissen amorphen Niederschlag, welcher, wenn das Reagens in starkem Ueberschuss zugesetzt war, sich in der Ruhe im Verlaufe mehrerer Stunden in Form einer dickflüssigen gelblichen oder gelben amorphen Masse am Grunde der Flüssigkeit ansammelt, nach 1—2tägigem Stehen hart wird und zuweilen von spiessigen Krystallen umgeben ist. Diese Masse mit Kalilauge erwärmt entwickelt den Geruch nach Coniin und mit Kalilauge destillirt erhält man ein Destillat, mit welchem sich die angegebenen Reactionen auf Coniin ausführen lassen.

---

*) Ueber diese Reagentien vergl. Alkaloide im Allgemeinen.

**) Lösung von 13,5 Gm. Quecksilberchlorid und 50 Gm. Jodkalium in 500 CC. dest. Wasser. (Vergl. unter Alkaloide im Allgemeinen).

(Grenze der Reaction bei $^1/_{1000}$). — Gerbsäurelösung*) bewirkt in der (nicht sauren) wässrigen Coniinlösung einen weisslichen Niederschlag, welcher durch einen Ueberschuss Gerbsäure, auch auf Zusatz von verdünnter Essigsäure oder einer anderen Säure, aber auch durch Aetzammon zum Verschwinden gebracht wird. Wenn daher ein Destillat mit Coniingehalt auch, wie es nicht selten ist, Ammon enthält, so kann die Reaction durch Gerbsäure vielleicht nicht zum Vorschein kommen; man versetzt daher das Destillat zuerst mit etwas Gerbsäurelösung und erfolgt darauf keine Fällung, so giebt man nach und nach je einen Tropfen verdünnter Essigsäure hinzu, denn sobald das freie Ammon neutralisirt ist, stellt sich die Abscheidung des Coniintannats ein. (Gallussäure giebt keine Fällung). — Pikrinsäure bewirkt in verdünnten oxalsauren oder schwefelsauren Lösungen keine Fällung, ebenso auch in der wässrigen alkalischen Coniinlösung (Unterschied vom Nicotin). — Kalichromat und Kalibichromat ist auf Coniin und dessen Salze ohne Reaction. — Bei Oxydation durch Kalibichromat und Schwefelsäure oder durch Salpetersäure entwickelt sich der Geruch nach Buttersäure. — Wird die stark schwefelsaure Lösung mit Manganhyperoxyd geschüttelt, so findet keine Färbung der Flüssigkeit statt (Untersch. vom Anilin), und das Filtrat giebt mit Kaliumquecksilberchlorid die Reaction auf Coniin. — Auf Silberlösung wirkt Coniin beim Erhitzen reducirend. Folgende theils nicht angewendete und ungewöhnliche, theils unwahrscheinliche Reactionen werden noch von verschiedenen Chemikern angegeben: Chlorwasser trübt wässrige Coniinlösung weiss (*Geiger*). — Trocknes Salzsäuregas färbt Coniin zuerst purpurroth, dann tief indigoblau (*Liebig*). — Gallussäure soll eine Fällung geben. — Conc. Salzsäure mit Coniin erwärmt erzeugt eine blaugrüne krystallinische Masse (*Palm*). — Coniin soll Eiweiss coaguliren, — die wässrige Lösung Pupillenerweiterung bewirken.

Wägung des Coniins. Das auf eine Weise durch Kalihydrat abgeschiedene Coniin wird durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether aufgenommen, die Aetherlösung in einem tarirten Glasschälchen mit senkrechter Wandung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Gegen das Ende der Abdunstung stellt man das Schälchen unter eine Glasglocke oder in ein Glasgefäss, welches man später mit einer Glasscheibe schliesst, daneben oder daüber eine geräumige Schale mit 3—5 Gm. Kochsalz und giesst auf das Kochsalz circa eine 10fache Menge conc. Schwefelsäure. Da das Kochsalz beim Uebergiessen mit der Säure spritzt und aufbraust, so ist die Schale von genügender Grösse zu wählen und sie muss so placirt sein, dass Spritztröpfchen nicht in das Schälchen des coniinhaltigen Aetherauszuges gelangen können. In dem abgeschlossenen Raume bei Gegenwart freier conc. Schwefelsäure ist innerhalb einiger Stunden das Coniin in Hydrochlorat übergegangen — $C^{16}H^{15}N,HCl \times 0,774 = C^{16}H^{15}N$.

---

*) Lösung von 1 Th. Gerbsäure aus Galläpfeln in 8 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist.

Vergiftung durch Coniin und gefleckten Schierling (*Conium**). Die Dosis letalis vom Coniin kann zu 0,15—0,5 Gm. oder 6—15 Tropfen angenommen werden. Von den Samen wäre sie 4—8 Gm., von dem frischen Kraute 12—25, vom getrockneten Kraute 6—15, von der frischen Wurzel, deren Giftigkeit sehr bezweifelt wird, circa 30 Gm. Das käufliche Coniin, auch das trockne Kraut, ist nicht immer von gleicher Giftigkeit. Vergiftungsursachen sind Selbstmord (bei den alten Griechen eine gebräuchliche Vergiftung durch Schierling). Oekonomische Vergiftung kann eintreten durch Verwechseln der Petersilie und des Körbels mit Schirling, der Pastinak- und Petersilienwurzel mit der Wurzel des Schirlings, durch Verwechselung der Anisfrüchte mit den Schierlingsfrüchten. Lerchen und Wachteln, welche Schirlingsfrüchte gefressen haben, sollen als Speise giftige Wirkungen erzeugen. Die Vergiftungssymptome sind Schwindel, Lähmung der Zunge, Mattigkeit und Lahmheit der unteren Extremitäten, allgemeiner Stupor, kalte gefühllose Haut, taumelnder Gang, Lähmung von unten nach oben, Respirationsstörung, verminderte Pulsfrequenz, Convulsionen, Tod durch Lähmung der Athmungsmuskeln. Letzterer kann in 1—5 Stunden erfolgen. Gegengift sind Opium, Kaffee, Brechmittel, Gerbsäure. Der Leichenbefund bietet wenig besonderes. — Nachweis des Giftes. Man hat zunächst seine Aufmerksamkeit auf die Erforschung der Art des Giftes zu verwenden. Das Kraut des gefleckten Schierlings zeichnet sich durch die Kahlheit und Glätte aus, dass es frei von jeder Behaarung ist, und ferner durch die weissliche Stachelspitze an den Spitzen der Blattlappen, die Frucht durch die welligen Rippen. Die Wurzel, der Petersilienwurzel ziemlich ähnlich, ist nicht ästig, oben daumdick, 16—25 Centim. lang und läuft unten gewöhnlich in zwei Spitzen aus. Die junge Wurzel hat Milchsaft. Der Geschmack ist zwar anfangs süsslich, jedoch hinterher scharf. Das Verfahren des Nachweises richtet sich also zunächst auf die etwaige Gegenwart von Rudera der Schierlingspflanze im Bereich des Kranken oder Verstorbenen oder in den Contentis des Verstorbenen. — Erbrochenes, Magen, Mageninhalt, Milz, Nieren, Lungen, Blut, Harn werden mit Wasser oder verd. Weingeist, welchen so viel verd. Schwefelsäure oder besser Oxalsäurelösung zugesetzt ist, dass während der Digestion eine saure Reaction erhalten bleibt, extrahirt, der Auszug auf ein geringes Volum bei gelinder Wärme (bis zur Verjagung des Weingeistes) abgedampft. Ein Theil des mit Wasser verdünnten Verdampfungsrückstandes wird mit gebrannter Magnesia oder besser mit Natroncarbonat der Destillation (aus

---

*) Dass das getrocknete Kraut von Conium maculatum der Apotheken oft kein Coniin enthalte, ist mit Rücksicht auf die deutschen Apotheken eine gewagte Behauptung. In den liederlichen Apotheken des Auslandes mag vielleicht aus Unwissenheit dem Conium oft ein anderes Kraut einer unschuldigen Dolde unterschoben sein. Nach meiner Erfahrung hatte ein epileptischer junger Mann von 20 Jahren aus Versehen des Apothekers statt 1 Gran eine Drachme (4 Gm.) Pulver des Schierlingskrautes erhalten. Sein Leben schwebte in grosser Gefahr, die Epilepsie war dadurch aber nicht beseitigt. Das betreffende Pulver war über ein Jahr alt und nichts weniger denn sorgsam aufbewahrt.

einem geräumigen Kolben) unterworfen, der andere Theil mit überschüssigem Bleioxyd bei circa 30⁰ mehrere Stunden in einem verstopften Glase digerirt. Dort im Destillat, hier im kalten Filtrat ist Coniin aufzusuchen. Natürlich ist diese oder eine andere flüchtige Base gar nicht vorhanden, wenn sie im Destillat nicht aufgefunden werden kann. Aus beiden Flüssigkeiten lässt sich das freie Coniin durch Schütteln mit Aether (oder Petroläther) ausziehen. Der Aetherauszug hinterlässt in einem (tarirten) Glasschälchen mit senkrechter (!) Wandung, der freiwilligen Verdunstung überlassen, das Coniin (beim Aetherauszuge in Tröpfchen, beim Petrolätherauszuge als gleichförmigen Ueberzug des Glases). Gegen Ende der Verdunstung des Aetherauszuges stellt man, wie oben unter Wägung des Coniins erwähnt ist, das Schälchen in eine grössere, trocknes Kochsalz (5 Gm,) enthaltende Schale, giesst auf das Kochsalz conc. Schwefelsäure (15 Gm.), bedeckt die Schale mit einer Glasplatte etc. Das Schälchen mit dem Coniinhydrochlorat giebt man neben dem Protokoll als *corpus delicti* an das Gericht. Das Coniinhydrochlorat ist in absolutem Weingeist löslich, Ammonhydrochlorat nicht. — Wenn man eine Substanz auf Coniin untersucht, so übergiesst man einen Theil zuerst mit Kalilauge und prüft den dadurch entwickelten Geruch. Hierbei ist ein Irrthum wegen Anwesenheit eines Ammonsalzes leicht möglich. In allen Fällen muss durch Destillation der mit Kalicarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit die Gegenwart des flüchtigen Alkalis erwiesen werden. Eignet sich die Substanz nicht zur Destillation, so kann man sie mit Wasser und Bleioxyd digeriren und das Filtrat der Destillation unterwerfen. Harn unterwirft man, mit etwas Natroncarbonat versetzt, der Destillation; wäre er aber dick und schleimig, so digerirt man ihn zuvor mit Bleioxyd und destillirt das mit etwas Natroncarbonat versetzte Filtrat. Unter Umständen fällt man auch das Coniin aus der gelösten, mit wenig Natronbicarbonat alkalisch gemachten Substanz vorsichtig mit Gerbsäurelösung, so lange durch diese eben eine Fällung stattfindet, einen Ueberschuss möglichst vermeidend. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, sammt Filter mit Wasser und einem Ueberschuss Bleioxyd versetzt und 12 Stunden unter bisweiligem Umschütteln an einem Orte von mittlerer Temperatur stehen gelassen. Das vom Bleioxyd gesonderte Filtrat enthält das Coniin. — Vor Verwechselung des Coniins mit Sepsin ist zu warnen.

Bei dem Nachweis des Coniins in Vergiftungsfällen mit Theilen des gefleckten Schierlings wird auf das wohl stets gegenwärtige, aber gegen die Coniinmenge sehr zurücktretende Conydrin keine Rücksicht genommen. Conydrin (vergl. dass.) ist weniger giftig als Coniin.

In den Samen von *Lupinus luteus* hat *Siewert* Coniinsubstitute nachgewiesen, und *Dragendorff* hat daraus ein flüchtiges Alkaloid abgeschieden, welches sich gegen Reagentien dem Coniin ähnlich verhielt (Zeitschrift für Naturwissenschaft 1869. Untersuchungen von Dragendorff 1871, S. 14).

Nicotin, $C^{20}H^{14}N^2$ (*Nicotinum*), ein giftiges flüchtiges Alkaloid, findet sich, wie es scheint, nur in Arten der Gattung *Nicotiana*, besonders

N. Tabacum, *rustica*, *glutinosa*, *macrophylla*. Je nach Klima und Boden, worin die Tabakpflanze vegetirt, ist auch der Gehalt an Nicotin verschieden. Während getrockneter Havanna- und Maryland-Tabak höchstens 3 Proc. geben, findet man im Kentucky- und Virginia-Tabak fast 7 Proc. Nicotin. Die Deutschen Tabake enthalten 4—6 Proc. — Das reine Nicotin stellt eine alkalische farblose klare bewegliche, an der Luft sich langsam bräunende Flüssigkeit dar, von 1,026 spec. Gew. bei mittl. Temp. Es zieht Feuchtigkeit an und als Hydrat gewinnt es die Fähigkeit in der Kälte zu erstarren. Der Geruch ist tabakartig, besonders beim Erwärmen stark hervortretend, der Geschmack scharf brennend und anhaltend. Der Siedepunkt liegt zwischen 240 und 250°, bei welcher Temperatur es sich zum Theil zersetzt, es destillirt aber schon für sich bei 150° und leicht mit den Dämpfen des kochenden Wassers, auch verdampft es langsam und spärlich bei gewöhnlicher Temperatur, — denn von einem mit 12,5proc. Salzsäure benetzten und genäherten Glasstabe senken sich, wie bei Ammon, Anilin, Coniin, schwere weisse Nebel nieder. — Beim Erhitzen auf Platinblech an der Luft verbrennen die Dämpfe mit leuchtender russender Flamme. — Es lenkt das polarisirte Licht stark nach links ab. — Es lässt sich mit Wasser, Weingeist, Aether, Amylalkohol in allen Verhältnissen mischen, ist aber weniger leicht löslich in Petroläther, Terpenthinöl, schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, besonders wenn es etwas Wasser enthält, auch weniger löslich in wässrigen Alkalihydratlösungen als in Wasser. Die wässrige Nicotinlösung trübt sich beim Erwärmen nicht (Untersch. vom Coniin). — An der Luft, besonders im Sonnenlicht, färbt sich das Nicotin, wird braun, dickflüssig und verharzt. — Nicotin ist eine starke Base und fällt die meisten Metalloxyde aus ihren Verbindungen wie Ammon; es fällt Bleioxyd, aber überschüssiges Bleioxyd scheidet in gelinder Wärme das Nicotin aus dem Oxalat, Tannat, Sulfat.

Die Nicotinsalze sind neutral, leicht löslich in Wasser und Weingeist, aber (ausgenommen das Acetat) nicht in Aethar, schwerkrystallisirbar; beim Abdampfen ihrer Lösungen verlieren sie Nicotin. Die Doppelsalze des Nicotins krystallisiren leicht. Das Hydrochlorat ist flüchtiger als Nicotin selbst, ferner zerfliesslich und verliert schon in geringer Wärme Chlorwasserstoff. Das Oxalat ist weiss krystallinisch, in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether löslich.

Reactionen auf Nicotin und Nicotinsalze. — Jodirte Jodkaliumlösung erzeugt einen braunrothen Niederschlag. — Natronphosphomolybdänat bewirkt in der oxalsauren oder schwefelsauren Lösung einen gelblichen Niederschlag, welcher mit 18—20proc. Aetzammon übergossen sich sofort mit blauer Farbe und klar löst (Unterschied vom Coniin). (Grenze der Reaction $^1/_{30000}$). — Kaliumcadmiumjodid erzeugt in verd. sauren Lösungen eine starke weisse Fällung, leichtlöslich in einem Ueberschuss 10proc. Aetzammon (in letzterer Beziehung zum Unterschied vom Coniin) (Grenze der Reaction $^1/_{10000}$). — Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelben, in Wasser schwer löslichen Niederschlag (Untersch. vom Coniin). Der Niederschlag entsteht daher auch schon in der verdünnten salzsauren Nicotinlösung (Grenze der

Reaction $^1/_{8000}$). — (Platinchorid erzeugt nur in der concentrirten weingeistigen Hydrochloratlösung eine schwache Abscheidung), — (Palladiumchlorür eine anfangs braune, leichtlösliche Fällung). — Quecksilberchlorid erzeugt in der Nicotinsalzlösung keinen, in der wässrigen Nicotinlösung einen gelblichen, in Weingeist nicht schwer löslichen Niederschlag, welcher beim Kochen der Flüssigkeit wohl dichter wird, aber nach dem Erkalten noch flockig erscheint (Grenze der Reaction $^1/_{600}$). — Gegen Eisenchlorid verhält sich Nicotinlösung wie Coniin (vergl. S. 148). — Kaliumquecksilberjodid erzeugt in schwachsauren, selbst auch in stark verdünnten Nicotinlösungen einen weissen amorphen Niederschlag, welcher sich in der Ruhe im Verlaufe mehrerer Stunden in Form einer halbflüssigen gelblichen oder gelben amorphen Masse am Grunde der Flüssigkeit sammelt, nach 1—2tägigem Stehen hart und krystallinisch wird und von spiessigen farblosen Krystallen umgeben ist. Diese Masse mit Kalilauge übergossen und erwärmt entwickelt den Geruch nach Nicotin und liefert damit ein Destillat, mit welchem sich die Reactionen auf Nicotin anstellen lassen. — Gerbsäurelösung bewirkt in der nicht sauren wässrigen Nicotinlösung einen gelblichweissen starken Niederschlag, welcher sowohl durch einen Ueberschuss Gerbsäure wie auch durch verdünnte Säuren und auch durch freies Ammon leicht gelöst wird (Gallussäure giebt keine Fällung). Ueber die Verwendung der Gerbsäure als Reagens auf Nicotin in Destillaten gilt hier dasselbe, was oben unter Coniin S. 149 gesagt ist. — Pikrinsäurelösung erzeugt in der wässrigen Nicotinlösung nur im grossen Ueberschuss zugesetzt eine bleibende gelbe Fällung, dagegen leicht und sofort in der mit Schwefelsäure oder Oxalsäure sauergemachten Nicotinlösung. (Unterschied vom Coniin und Anilin). — Kalibichromat ist auf die wässrige Lösung ohne Reaction. — Die schwefelsaure Nicotinlösung wird durch Manganhyperoxyd nicht verändert. — Auf Silberlösung wirkt wässrige Nicotinlösung reducirend.

Folgende theils nicht angewendete oder ungewöhnliche, theils unwahrscheinliche oder unsichere Reactionen auf Nicotin werden von einigen Chemikern noch angegeben: Nicotin mit wenig (1 Tropf.) Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht gelind erwärmt färbt sich violett und dann auf Zusatz von wenig conc. Salpetersäure intensiv orange (*Palm*). — Chlorgas färbt Nicotin braun, das Product scheidet sich aus der weingeistigen Lösung krystallinisch ab. — Cyangas färbt ebenfalls braun, das Product scheidet aber aus seiner weingeistigen Lösung nicht krystallinisch ab. — Gallussäure erzeugt einen flockigen Niederschlag. — Ein Tropfen Nicotin auf trockne Chromsäure gegossen verglimmt sofort unter Entwickelung des Geruches nach Tabakskampfer (*Kletzinsky*). — Nicotin ins Auge gebracht bewirkt Pupillenerweiterung.

Wägung des Nicotins. Man wägt es am besten als solches und zwar als Rückstand der freiwillig verdunsteten Aetherlösung. Die Verdunstung derselben muss in einem Glasschälchen mit senkrechter Wandung und an einem Orte mit wenig bewegter Luft geschehen, z. B. unter einer grossen Glasglocke, bei einer Temperatur, welche nicht 15° C. überschreitet. Wägt man als Quecksilberchloridpräcipitat ($C^{20}H^{14}N^2$,2HgCl), über Schwefel-

säure getrocknet, so ist die Menge desselben × 0,37414 = Nicotin. — Man kann auch als Nicotinhydrochlorat wägen und zur Erzeugung desselben ganz so verfahren, wie vom Coniin erwähnt ist, man muss jedoch, da das Nicotinhydrochlorat bei Gegenwart von Feuchtigkeit schwer krystallisirt und die Austrocknung langsam vor sich geht, unter das Nicotinschälchen noch eine Schale mit conc. Schwefelsäure stellen und dann nach 2—3 Tagen zur Wägung schreiten. Das Nicotinhydrochlorat × 0,69 = Nicotin.

Vergiftung durch Nicotin und durch Theile der Tabakpflanze. Nicotin ist um ein Vielfaches (nach *Schroff* um ein 16faches) giftiger als Coniin. Diese Mittel führen den Tod durch Lähmung der Athmungsmuskeln herbei. Die Dosis letalis vom Nicotin scheint 2—4 Tropfen zu sein, vom Tabakkraute je nach seinem Nicotingehalte 5—15 Gm. Der Tod erfolgt nach Nicotin in wenigen Minuten. Vergiftungsursachen sind Selbstmord, unmässiges Tabakrauchen, unmässiger Gebrauch von Schnupftabak (besonders bei Kindern), Aufathmen von Tabaksstaub, Genuss des pyrogenen Saftes aus Tabakspfeifen (der Tabakslille), medicinische Anwendung als innerliches Medicament und zu Klystiren. Zu bemerken ist, dass den Tabaken bei ihrer Zubereitung als Rauch-, Kau- und Schnupftabak durch Einweichen in besonderen Saucen ein Theil des Nicotingehalts bereits entzogen ist, der zubereitete Tabak also nie so giftig ist als die rohen Tabaksblätter. Symptome der Vergiftung sind Schwäche, Hinfälligkeit, (Erbrechen), Unempfindlichkeit, Pupillenverengung, Lähmung, Tod. (Vergl. *Husemann*, *A.* u. *Th.*, Pflanzenstoffe, 1871). Gegengifte sind Kaffee, Gerbsäure, Eisenoxydhydrat. Der Leichenbefund bietet keine besonderen Merkmale.

Nachweis des Tabaksgiftes geschieht in derselben Weise, wie bei Coniin und *Conium* (S. 150) angegeben ist. Bei der Section sind Theile der Tabakspflanze, Schnupftabak, Kautabak in Magen und Contentis zuerst aufzusuchen. Das Abdampfen der schwefelsauren oder oxalsauren Auszüge darf nur bei einer Temperatur von höchstens 50° geschehen. Als Corpus delicti giebt man etwas von der Aetherlösung in ein Cylindergläschen, lässt darin den Aether zum grössten Theil freiwillig abdunsten und verschliesst das Gläschen mit einem Kork. Auch kann der aus der Fällung mit Kaliumquecksilberjodid gesammelte Niederschlag in demselben Reagirglase, worin die Fällung geschah, nach dem Abgiessen der klar abgesetzten Flüssigkeit als Corpus delicti benutzt werden, da er vor Gericht mit Kalilauge übergossen und erwärmt die Ausstossung eines Nicotingeruches nicht unterlassen wird. Es ist daran zu erinnern, dass die trockne Tabakspflanze reich an Ammon und Salpeter ist, und auch Nicotianine (Tabakskampfer) enthält. — Das Nicotin soll sich Jahre hindurch in dem Leichnam conserviren (*Melsens*). Dass nach dem Tode von Tabaksrauchern noch Nicotin in den Eingeweiden nachzuweisen sei (*Morin*), ist zu bezweifeln, die Entscheidung dieser Frage aber für Fälle der acuten Vergiftung durch Nicotin oder Tabak von grosser Bedeutung. — Vor Verwechselung des Nicotins mit Sepsin ist zu warnen. — Lobelin hat einen tabakähnlichen Geschmack.

Nicotianine, Nicotianin, Tabakskampfer ($C^{46}H^{32}N^{2}O^{6}$), ist ein flüchtiger, indifferenter, wenig giftiger Stoff in getrockneten Theilen der Tabakspflanze, aus welchen es nur in sehr geringen Mengen durch Destillation gesondert werden kann. Rein bildet er weisse Krystallblättchen von Tabakgeruch und etwas bitterlich brennendem Geschmack, wenig in Wasser, leicht in Aether, Weingeist etc. löslich. Durch Destillation mit Kalilauge giebt er Nicotin aus.

Lobelin, ein flüssiges (ob mit Wasser destillirbares?) Alkaloid aus der *Lobelia inflata.* Es bildet nach *Procter* ein hellgelbes, gewürzhaft riechendes und stechend tabakähnlich schmeckendes Oel, leichter als Wasser, von stark alkalischer Reaction, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform. Beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung flüchtig. Seine Salze krystallisiren gut. *F. F. Mayer* giebt Reactionen auf Lobelin an, welche bereits S. 91, Bd. I, erwähnt sind. Es unterscheidet sich vom Coniin und Nicotin dadurch, dass es in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag giebt. Es ist von weit geringerer Giftigkeit als Nicotin. Aus alkalischer Lösung wird es durch Ausschütteln mit Aether gesammelt. Es ist nicht mit dem folgenden Präparat zu verwechseln.

Lobelin der nordamerikanischen Aerzte ist ein Resinoid, ein trocknes, pulverförmiges, gelblich-grünliches, weingeistiges Extrakt aus der *Lobelia inflata.* Es hat einen süsslichen Geruch. Seine Wirkung ist emetisch und purgirend, keineswegs aber narkotisch.

Trimethylamin (*Winkler*'s Secalin, oft verwechselt mit dem isomeren Propylamin), $C^{6}H^{9}N$, tritt bei der Zersetzung vieler organischer Stoffe auf, wie z. B. bei der Destillation einiger Alkaloide mit Aetzkali, der trocknen Destillation. Daher findet man es auch im Steinkohlentheeröl, Knochenöl, in manchen Weinen, ferner ist es in grösster Menge in der Heringslake vertreten, im Menschenharn, Kalbsblut, Leberthran, in den Krebsen und Maikäfern nachgewiesen. Im Pflanzenreich trifft man es in stinkenden *Chenopodium*arten, den Blüthen von *Crataegus Oxyacantha* und *monogyna*, *Sorbus aucuparia*, *Pyrus communis,* auch in *Arnica montana, Cotyledon Umbilicus,* in den Runkelrübenblättern, im Mutterkorn, Buchensamen, Fliegenschwamm, persischen Insectenpulver etc. an. In vielen der lebenden Pflanzen ist die Base frei vorhanden.

Wasserfreies Trimethylamin bildet eine wasserhelle, schon bei + 5° siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, heringsartigem Geruche und bitterlich scharfem Geschmacke. Es ist mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt noch brennbar. Durch Wärme entwickelt und als Gas in Wasser oder Weingeist geleitet, wird es von diesen Flüssigkeiten mit Begierde aufgenommen. Diese Lösungen reagiren stark alkalisch. — Mit Salzsäure bildet Trimethylamin zerfliessliche Krystalle, welche in wasserfreiem Weingeist löslich sind (Unterschied von Ammonhydrochlorat), mit Schwefelsäure ein in Weingeist lösliches Salz. — Es fällt die Thonerde

aus den Lösungen, löst aber im Ueberschuss die abgeschiedene Thonerde wieder auf (Untersch. von Ammon). — Aetzkali, Kalkhydrat scheiden das Trimethylamin aus seinen Salzen ab. — In wässriger und in saurer Lösung des Trimethylamins erzeugt jodirte Jodkaliumlösung einen orangegelben Niederschlag (Untersch. von Ammon und Anilin). — Quecksilberchlorid erzeugt in wässriger Lösung einen weissen, — Kaliumquecksilberjodid einen blassgelben, in Jodkalium- und Kalihydratlösung, auch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. — Gerbsäure bewirkt in der nicht sauren Lösung einen weissen käsigen Niederschlag. — Vergl. auch Bd. I, S. 91.

Behufs Nachweises wird die Substanz mit Kalilauge erhitzt und das freigemachte Trimethylamingas sowohl in verdünnte Salzsäure als auch in Wasser geleitet. Die salzsaure Lösung eingetrocknet giebt dem damit geschüttelten wasserfreien Weingeist nur das Trimethylaminhydrochlorat ab, etwa gegenwärtiger Salmiak bleibt ungelöst.

Trimethylamin im freien Zustande ist nicht giftig, oder vielmehr gleicht es in seiner Wirkung auf den thierischen Körper dem Ammon. Es ist als Arzneimittel gegen Rheumatismus angewendet worden.

Mutterkorn, *Secale cornutum,* das in der Blüthe der Getreidearten, besonders des Roggens entwickelte Sclerotiumstroma von dem Pyrenomycet *Claviceps purpurea* Tulasne. Es bildet 2—4 Centim. lange, 3—6 Millim. dicke, nach den Enden verschmälerte, an den Enden stumpfe, am oberen Ende oft noch ein Mützchen tragende, undeutlich 3—4 kantige, aussen schwarzviolette, meist leicht bereifte, innen weisse oder weissliche Körper. Frisch ihrem Standpunkte entnommen sind sie von fleischiger, getrocknet von hornartiger Consistenz. Auf jeder oder auf einer oder der anderen Längenfläche befindet sich eine Längsfurche oder Längspalt mit wulstigen Rändern oder von Querrissen durchschnitten. — Die Querschnittfläche weist ein schmutzigweisses markähnliches Gewebe, umsäumt von einer schwarzvioletten Rindenschicht, auf. Der Geruch ist schwach dumpfig, der Geschmack fade und hinterher wenig scharf. Die Bestandtheile sind in Procenten (nach *Wiggers*) circa 35 fettes Oel*), 1,05 krystallisirbare fette Substanz, 0,76 wachsähnliche Substanz, 1,25 Ergotina, 7,76 Osmazom, 1,55 Mannit, 2,23 gummöse, extraktive und färbende Substanz, 1,46 Albumin, 46,19 Fungin, 4,42 Kaliphosphat, 0,29 Kalkerde, 0,14 Kieselerde. *Wenzell* fand im Mutterkorn zwei Alkaloide an Ergotsäure gebunden, das Ecbolin und Ergotin. Beide Alkaloide sind isolirt amorphe braune, etwas bitterschmeckende, alkalische Substanzen, löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in Aether und Chloroform. Ihre Salze sind amorph und zerfliesslich. Jodirte Jodkaliumlösung, Phosphomolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Gerbsäure geben mit diesen Alkaloiden unter denselben Umständen Niederschläge wie die anderen Alkaloide, es

*) Der Gehalt an fettem Oel wird von anderen zu 30 Proc. angegeben.



wird aber Ecbolin durch Cyankalium weiss, Ergotin dadurch nicht gefällt. Ecbolin wird von conc. Schwefelsäure mit dunkelrosarother Farbe gelöst. — Der filtrirte schwach schwefelsaure Auszug des Mutterkorns giebt mit den vorhin benannten Reagentien, auch mit Pikrinsäure und Kalibichromat, Trübungen und Fällungen, zum Beweise der Gegenwart von Alkaloiden.

Eine vorzügliche Mutterkornreaction ist die rothe Färbung eines weingeistigen, mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure sauer gemachten Auszuges des vorher durch Auskochen mit Weingeist von Fett und Harz befreiten Mutterkornmehles. Diese Reaction ist von *Jacoby* angegeben und bietet die Möglichkeit, noch $^1/_4$ Proc. Mutterkorn im Getreidemehle nachzuweisen. Eine andere Methode des Nachweises des Mutterkorns besteht darin, das Getreidemehl mit Kalilauge zu mischen und durch den Geruch zu prüfen. Es entwickelt sich der Geruch nach Heringslake (Trimethylamin), und ein mit Salzsäure benetzter Stab umgiebt sich mit Nebeln. Diese Probe ist nur von Werth, wenn man reines Mutterkorn und auch in genügender Menge vor sich hat. Der Nachweis im Mehl, das mit Kalilauge ebenfalls einen sehr widrigen Geruch entwickelt, ist mittelst dieser Methode nicht mit der genügenden Sicherheit zu erwarten.

Jacoby sagt von seiner Reaction: 1) Mutterkornpulver mit der 10fachen Menge Weingeist übergossen, färbt den Weingeist fast gar nicht, selbst wenn aufgekocht wird. — 2) Mutterkornmehl mit einem Gemisch aus 10 Weingeist und 1 verdünnter Schwefelsäure übergossen, färbt schon bei kurz andauerndem Schütteln, ohne dass Temperaturerhöhung nöthig ist, die Flüssigkeit roth und so intensiv, dass diese noch bei starker Verdünnung rosaroth erscheint. — 3) Roggenmehl in dieser Weise behandelt giebt eine nicht oder nur gelblich gefärbte Flüssigkeit. — Behufs der Bestimmung der Mutterkornmenge im Mehl macht man sich Mischungen aus reinem Mehl mit $^1/_4$, $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2 Proc. Mutterkornmehl. Von diesen Mischungen, so wie von dem zu untersuchenden Roggenmehl kocht man je 10 Gm. zweimal mit 35 CC. Weingeist aus, giesst jede noch heisse Abkochung durch ein leinenes Seihetuch und drückt und presst den Mehlrückstand jedesmal gut aus.

Die auf diese Weise von Fett, Harz etc. befreiten Mehlproben, werden in gleichweite Probircylinder gegeben und darin je mit 15—20 CC. Weingeist durchschüttelt und absetzen gelassen, um sich zu überzeugen, dass der über dem Mehl stehende Weingeist völlig farblos ist, das Mehl also genügend ausgekocht erscheint. Ist dies der Fall, so setzt man den Mischungen in je einem Probircylinder 20 Tropfen verd. Schwefelsäure (oder Phosphorsäure; *Hager*) hinzu, und stellt 5—10 Stunden bei Seite, zuweilen umschüttelnd. Die absichtlich gemischten Proben Mehl mit Mutterkorn sind nach einer bestimmten Zeit, je nach der Menge des letzteren, weniger oder intensiver rosa gefärbt und man vergleicht damit die Probe mit dem zu untersuchenden Mehl. Es ist natürlich nothwendig alle Proben zu gleicher Zeit in Arbeit zu nehmen. — Brod wird getrocknet, zu feinem Pulver zerrieben und in derselben Weise wie das Mehl mit

Weingeist etc. behandelt. — Nach *Böttger* übergiesst man das Mehl mit Aether, setzt einige kleine Krystalle Oxalsäure hinzu und erhitzt bis zum Aufkochen. Der erkaltete Aetherauszug hat eine röthliche Farbe, war Mutterkorn zugegen.

Die mikroskopische Bestimmung des Mutterkorns im Mehl oder Brod bietet gar keine Anhaltspunkte. Im weissen Mehle, im weissen Brode würde die Gegenwart dunkler und schwarzer Partikel eine Andeutung auf Mutterkorn geben.

Vergiftungen durch Mutterkorn sind nicht selten und schon seit 200 Jahren beobachtet worden. Oekonomische Vergiftung durch Mutterkorn in dem Brodmehle hat oft Epidemien zu Wege gebracht, welche mit Kriebelkrankheit (Ergotismus) bezeichnet wurden. Seitdem die Regierungen den Verkauf eines von Mutterkorn nicht genügend gereinigten Getreides verbieten, ist die Kriebelkrankheit bei uns eine Seltenheit geworden. Medicinische Vergiftungen sind, da Mutterkorn als Abortivmittel gebraucht wird, nicht ungewöhnlich, sie kommen nur selten an das Tageslicht. Ein starkes Gift ist Mutterkorn keineswegs, oft und lange wiederholte kleine Dosen oder einmalige grosse Dosen von 25—45 Gm. bewirken acute, tödtliche Vergiftungen. Symptome sind: Ekel, Brechneigung, Trockenheit im Halse, Appetitlosigkeit, Betäubung, Kopf-, Magen-, Darmschmerz, Pupillenerweiterung, Verminderung der Pulsschläge, bei Frauen heftige Metorrhagien, Tod unter Depressionserscheinungen des Gehirns. Die chronische Vergiftung, Kriebelkrankheit, Brandseuche, entsteht aus dem längeren Gebrauch oder dem Genuss eines mutterkornhaltigen Brodes.

Symptome der chronischen Vergiftung sind: Mattigkeit, Schwindel, Schlaflosigkeit, Frösteln, Kriebeln, Ameisenkriechen in den unteren Gliedmassen, seltner in den oberen, Brennen der Haut, convulsivische Zuckungen abwechselnd mit krampfhaften Contractionen in einzelnen Muskelpartien, Heisshunger, Anästhesie, Amaurose. Der Tod erfolgt durch Paralyse oder unter hydropischen oder hectischen Leiden. Folgeerscheinungen der chronischen Vergiftung sind Abmagerung, Geistesschwäche, Lähmung, Amaurose. Der Leichenbefund bietet keine besonderen Merkmale, zuweilen hyperämischer Zustand der Gehirn- und Rückenmarkhäute, der Lungen, Leber etc. Nach Ergotismus beobachtete man an den Leichen leicht bewegliche Extremitäten, und rasch vorschreitende Fäulniss.

Der Nachweis des Mutterkorns in den Contentis acut vergifteter ist kaum ausführbar, da der Tod nie schnell eintritt und das Gift theils durch Erbrechen, theils mit den Fäces abgeschieden ist. Andererseits ist auch die Beantwortung schwierig, ob das Pulver des Mutterkorns, die Abkochung, das Extrakt etc. als Gift diente.

Morphin, Morphium, $C^{34}H^{19}NO^{6},2HO$ (*Morphinum*), ist das im Opium prävalirende und wichtigste Alkaloid, geschätzt wegen seiner therapeutischen Wirkung, aber auch wegen seiner Giftigkeit vom Arzt mit aller Vorsicht behandelt. Das reine Morphium bildet luftbeständige farblose glänzende kurze rhombische Prismen oder ein weisses krystallinisches

Pulver; welches geruchlos ist, auf die Zunge gebracht wenig bitter schmeckt*), in kaltem Waşser (von circa 10° C.) fast unlöslich, in Wasser von 20° nur in stärkeren Spuren löslich ist. Es ist in circa 500 Th. kochendem Wasser, in 40—50 Th. kaltem und circa 30 Th. kochendem wasserfreiem Weingeist, etwas leichter in 90proc. Weingeist löslich, nur wenig in Amylalkohol, ungefähr in 90 Th. Chloroform, kaum in Aether**), nicht in Benzin löslich, im Uebrigen leicht löslich in verdünnter Essigsäure (Untersch. vom Narcotin). Die Lösungsverhältnisse des Morphins differiren sehr, je nachdem es sich im amorphen oder krystallinischen Zustande befindet. Es ist eine Eigenthümlichkeit des Morphins, nur nach und nach, aus seiner wasserdünnen Salzverbindung abgeschieden, sich krystallinisch abzusondern. Seine vollständige Absonderung erfordert oft 2—3 Tage Zeit. Häufig setzt es sich hierbei fest an die Wandung des Gefässes an. Die schnellere Absonderung aus der wässrigen Fällungsflüssigkeit erreicht man durch Schütteln mit wenigen Tropfen Aether und das Ansetzen der Krystallchen an die Gefässwandung verhindert man durch Benetzen derselben mit Benzin. — Eine zweite besondere Eigenthümlichkeit des Morphins ist, durch einen Ueberschuss der Lösungen von Aetzkali, Aetznatron oder Kalkmilch gelöst zu werden. ***) — Die Fällung des Morphins aus seiner sauren Lösung geschieht mittelst Aetzammons, oder Natroncarbonats, aus der alkalischen Lösung durch einen geringen Ueberschuss Salmiak. Bei verdünnten Morphinlösungen lässt man der Ausscheidung des Morphins wenigstens 2 Tage Zeit. — Beim Erwärmen auf Platinblech geben die Morphinkrystalle (bei 120°) fast 6 Proc. Krystallwasser ab, schmelzen, stossen entzündliche Dämpfe aus und verbrennen endlich ohne Rückstand. — Das Morphin ist eine starke Base von alkalischer Reaction und vermag die meisten Oxyde der Schwermetalle aus deren Lösungen abzuscheiden; es ist aber auch eine leicht zersetzbare Base und wirkt auf mehrere Oxyde der edlen und auf Peroxyde der unedlen Metalle in der Wärme desoxydirend. — Morphin und seine Salze drehen die Polarisationsebene nach links.

Die Morphinsalze sind meist gut krystallisirbar und neutral. Das Acetat krystallisirt sehr schwer. Die Morphinsalze sind sehr bitter von Geschmack und meist gut löslich in Wasser und Weingeist, jedoch in Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzin nicht löslich. Mekonat, Hippurat,

---

*) Nur in der löslicheren Salzform schmeckt Morphin sehr bitter.

**) Im Ausscheidungsstadium befindliches Morphin ist etwas löslich in Aether, sobald es aber krystallinisch geworden ist, darin nicht löslich.

***) Vinetin oder alkaloïdisches Oxyacanthin, ein Alkaloid aus der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris*, ist in den ätzenden Alkalien löslich, unterscheidet sich aber vom Morphin dadurch, dass es auch in Ammon und in Aether, sehr leicht in Chloroform löslich ist, von conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe gelöst wird; mit Jodkalium, Ferrocyankalium, Rhodankalium weiss, durch Ferridcyankalium, Pikrinsäure gelb gefällt wird. Vinetin ist nicht giftig. — Oxyacanthin ist auch der Bitterstoff aus *Crataegus Oxyacantha* genannt worden.

Chinat bilden amorphe gummiartige Massen. Das Acetat verliert beim Eindampfen und auch beim Liegen an der Luft Essigsäure.

Reactionen auf Morphin. Anschliessend an die Reihenfolge der bei den vorhergehenden Alkaloiden angenommenen Reagentienreihe ist zu bemerken: — Natronphosphomolybdänat bewirkt in der verdünnten sauren Lösung einen hellgelben Niederschlag, der sich in einem Aetzammonüberschuss sofort klar und dunkelblau auflöst. — Kaliumcadmiumjodid erzeugt einen weissen, in krystallinische Nadeln übergehenden, leicht in Aetzammon löslichen Niederschlag; in verdünnter Lösung erfolgt oft nicht sofort eine Veränderung und erst nach mehreren Minuten erscheint der Niederschlag. In sehr verdünnter Lösung tritt keine Reaction ein. — Kaliumquecksilberjodid erzeugt in sauren Morphinlösungen, auch in sehr verdünnten, einen gelatinösen, in überschüssigem Aetzammon löslichen Niederschlag (ähnlich frisch ausscheidender Kieselsäure oder Thonerde). — Jodjodkaliumlösung bewirkt einen braunen Niederschlag. — Gerbsäurelösung bewirkt in verdünnten und sauren Morphinsalzlösungen keine Fällung, in neutralen und nicht zu verdünnten Morphinacetatlösungen alsbald oder etwas später eine weissliche Fällung; eine solche tritt aber stark und alsbald ein, wenn man die nach Zusatz von einem mässigen Ueberschuss Gerbsäure freiwerdende Säure der Morphinlösung vorsichtig (unter Zufügung einzelner Tropfen verdünnten Aetzammons mittelst eines Glasstabes) abstumpft. Vergl. auch unter Alkaloïde im Allgemeinen. Dieses Morphintannat ist in verdünnter kalte Essigsäure leicht löslich (im Gegensatz zu den Tannaten des Strychnins, Veratrins, Chinins*). — Pikrinsäure erzeugt in der verdünnten sauren schwefelsauren, oxalsauren oder einer anderen sauren Morphinlösung keine Fällung — ebenso sind Kalibichromat und Quecksilberchlorid auf verdünnte Lösungen ohne Reaction**). — Platinchlorid erzeugt in nicht zu verdünnten Morphinhydrochloratlösungen anfangs eine geringe gelbe Trübung. Der käsige Niederschlag wird nach einem Tage krystallinisch und ist dann in kalter Salzsäure kaum löslich. — Verdünnte neutrale Eisenchloridlösung über Morphin gegossen erzeugt eine blaue Farbenreaction. — Wird die mit überschüssiger verd. Schwefelsäure sauergemachte farblose Morphinlösung mit Manganhyperoxyd geschüttelt und damit aufgekocht, so erhält man ein gelbes oder braungelbes Filtrat, welches zu einer Mischung aus Kaliumquecksilberjodidlösung und überschüssigem Aetzammon gesetzt einen copiösen, aus mikroscopischen spiessigen Krystallen bestehenden graubraunen Niederschlag fallen lässt. Jenes Filtrat mit Silberlösung versetzt und ammoniakalisch gemacht scheidet, besonders beim Erwärmen, reducirtes Silber sofort ab. — Aus Silber- und Goldlösung fällt beim Erwärmen mit Morphin oder Morphinacetat (nicht bei Gegenwart freien

---

*) Dass das Tannat in Salzsäure löslich sei, wäre eine überflüssige Bemerkung, da die allermeisten Alkaloidtannate in freier Salzsäure löslich sind.

**) Sublimat erzeugt in der nicht verdünnten Morphinhydrochloratlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Ammons) Metall aus, — auch kalische Kupferlösung und Hypermanganat werden durch Morphin reducirt. — Fixes Alkalihydrat löst Morphin leicht auf, — Ammon fällt Morphin langsam aus, — ebenso Alkalicarbonat, — dagegen wird es durch Alkalibicarbonat nicht gefällt. — Aus ammoniakalischer Morphinlösung nimmt damit geschüttelter Amylalkohol Morphin auf (Benzin und Petroleumäther nehmen nicht Morphin auf). Wo nur unbedeutende Mengen Morphin abzuscheiden sind, schüttelt man die bis auf 50° erwärmte ammoniakalische Morphinflüssigkeit dennoch mit Chloroform aus. Es löst sich nämlich das Morphin in dem heissen Chloroform und scheidet beim Erkalten aus demselben aus, theils das Chloroform trübe machend, theils innerhalb der Chloroformschicht sich an die Wandung des Gefässes in Krystallchen ansetzend. Bei Gegenwart von vielem Morphin sammelt sich ein Theil davon auf dem Niveau der Chloroformschicht. Das kalte morphinhaltige Chloroform mit *Fröhde*'schem Reagens geschüttelt giebt eine vortreffliche Reaction. Man kann auch Amylalkohol und Chloroform zu gleichem Volum gemischt zum Ausschütteln verwenden, es bietet aber diese Mischung keinen Vortheil vor der Verwendung des reinen Amylalkohols oder Chloroforms.

Besondere Reactionen auf Morphin giebt es mehrere, dennoch vermag keine derselben für sich die Identität des Morphins mit Sicherheit anzugeben. Ist durch jodirte Jodkaliumlösung*), Phosphomolybdänat und Kaliumquecksilberjodid, durch die Fällung mit Magnesia, die alkaloidische Natur erforscht, so werden die folgenden Reactionen auch die Aufklärung geben, ob Morphin oder ein anderes Alkaloid vorliegt.

Aetzalkalilösung löst Morphin klar und farblos auf, und auf einen Ueberschuss zugesetzten Salmiaks scheidet das gelöste Morphin, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, alsbald oder nach einiger Zeit (nicht vollständig) in kleinen Krystallchen ab. — Kalibicarbonat fällt Morphin nicht (Unterschied von den Chinaalkaloiden) — Eine Morphinlösung wird durch concentrite Salpetersäure, schneller unter gelinder Erwärmung, gelbroth gefärbt, welche Färbung durch Zinnchlorürlösung wieder verschwindet (Unterschied vom Brucin). — Löst man Morphin in conc. Schwefelsäure und erwärmt anfangs eine halbe Stunde hindurch auf 100° C., hierauf auf einen Augenblick bis 150°, so erhält man eine schwach rothviolette Flüssigkeit, welche in einigen Tropfen zu einer in einem flachen Porcellanschälchen befindlichen 25proc. Salpetersäure, oder zu concentrirten Lösungen von Salpeter oder Kalichlorat oder Chlor oder Natronhypochlorit gebracht an den Berührungstellen mit den gedachten Flüssigkeiten eine (sehr schnell vorübergehende, oft auch nicht zu erkennende) blauviolette, schnell in dunkles Blutroth übergehende und einige Minuten anhaltende Färbung hervorbringt (*Husemann*). $^1/_{100}$ Milligramm Morphin ergiebt noch eine

---

*) Jodirte Jodkaliumlösung oder Jodjodkalium, eine Lösung von 3 Jod und 5 Jodkalium in Wasser zu 50 CC. Flüssigkeit. Mit dieser Lösung geben die Alkaloide braune Niederschläge. (Theobromin, Digitalin, Solanin geben damit keine Fällung).

rosarothe Färbung. (Auch Eisenchlorid soll nach *Husemann* beim Einfallen in jene Schwefelsäure-Morphinlösung eine dunkelrothe Zone mit violettem und pfirsichblüthfarbenem Saum hervorbringen). — Eine andere Reaction ist die mit einer frischbereiteten Lösung von Molybdänsäure in conc. Schwefelsäure*), welche nur Anwendung auf das abgeschiedene reine Morphin finden kann und darf, denn jede andere organische Substanz, welche den Kohlehydraten verwandt ist, die Glykoside, auch Papaverin etc., erzeugen mit dieser Molybdänsäure-Schwefelsäurelösung dieselbe Farbenreaction. Wenn man also nicht sicher ist, das Morphin in reiner Form vor sich zu haben, darf man dieses von *Fröhde* angegebene Reagens**) nicht anwenden. Giebt man zu diesem Reagens eine Spur eines (trocknen) Morphinsalzes, so findet eine violette Farbenreaction statt, welche in Blau und zuletzt in Grün übergeht. Es ist am sichersten, auf einer Porcellanfläche die Morphinsubstanz (Morphinsalz) mit einem oder mehreren Tropfen conc. Schwefelsäure zu mischen und dann mit dem Reagens zu versetzen. Zuweilen tritt die Färbung allmählig ein; man muss also oft mehrere Minuten die Mischung beobachten, wenn die Reaction nicht sofort zum Vorschein kommt. — Die Reaction mit Lösungen neutralen Eisenchlorids oder Eisenoxydsulfats ist die schwierigste. Sie kann daher nur angewendet werden, wenn hinreichend oder viel Morphin zur Disposition steht und dieses auch möglichst rein ist. In verdünnten Morphinlösungen kommt sie selten zum Vorschein. Am sichersten und immer gelang sie mir, wenn ich in folgender Weise verfuhr: Auf ein gutes dickes weisses glattes Schreibpapier gebe man 2—3 Tropfen der neutralen officinellen Eisenchloridlösung (von circa 1,48 spec. Gew.) und streiche oder verreibe dieselben mit der Längenfläche eines Glasstabes gleichmässig und dünn auf der Papierfläche aus. Nach Verlauf von ungefähr 5 Minuten streut man das säurefreie Morphin an einer Stelle auf, drückt es mit einem Glasstäbchen gegen die Eisenchloridschicht und lässt dann 2 Tropfen Wasser langsam gegen das Morphin fliessen. Es bilden sich dann schön blaue, schmale und breitere Ränder, welche sich sehr bald in Blauroth und Roth, endlich in Braun umsetzen. — Wird einer Lösung freier Jodsäure oder einer mit etwas Schwefelsäure sauergemachten Lösung von Kalijodat (jodsaurem Kali) Morphin- oder Morphinsalzlösung zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Jod, welches beim Schütteln mit Chloroform von diesem mit der bekannten rothen Färbung aufgenommen wird, ohne dass die wässrige Flüssigkeit ihre gelbliche oder bräunliche Färbung verliert, welche überdies auf Zusatz von Aetzammon (wegen des Morphetins) sogar dunkler und brauner wird***).

Wägung des Morphins. Das Morphin wird nur als ausgeschiedenes krystallisirtes Morphin gewogen. Da es mit Aetzkalk eine in

---

*) Der geringste Staub, welcher in diese Lösung fällt, genügt auf die Molybdänsäure reducirend einzuwirken und die Flüssigkeit schön blau zu färben.

**) Das *Fröhde*'sche Reagens besteht aus einer Lösung von 0,01 Natronmolybdänat in 10 CC. conc. Schwefelsäure.

***) Ammon entfärbt dünne Jodlösungen.

Wasser lösliche Verbindung*) eingeht, so lässt es sich den anderen Alkaloiden sehr leicht entziehen und aus der wässrigen Morphinkalklösung mittelst Salmiaks, den man nicht in einem zu grossen Ueberschuss zusetzt, fällen (Vergl. auch Prüfung des Opiums auf Morphingehalt und unter Morphinvergiftung). Wenn es angeht, fällt man das Morphin aus seiner oxalsauren Lösung mit Natroncarbonat, aus welcher Fällung es sich innerhalb von 12 Stunden vollständig abscheidet.

Vergiftung mit Morphin. Vergiftungen mit Morphin sind nicht selten. Die Vergiftungsdose kann für Erwachsene zu 0,15 bis 0,3 Grm. für Kinder von einem Alter unter einem Jahre zu 0,005 — 0,05 Gm. angenommen werden**). Die Vergiftungssymptome durch Morphin hervorgebracht, sind denen durch Opium einigermassen ähnlich, besonders treten auf: Eingenommenheit des Kopfes, Betäubung, Schläfrigkeit neben grosser Aufgeregtheit, Uebelkeit, Harnzwang, Hautjucken. Nach sehr grossen Dosen tritt sehr bald comatöser Zustand ein, Verminderung des Pulses und der Körperwärme, Pupillenerweiterung, Convulsionen, allgemeine Abspannung und Verfall der Körperkräfte, Tod, welcher in 3 — 10 Stunden erfolgt. Vergiftungsursachen sind meist Selbstmord oder Verwechselung mit anderen Medicamenten (Verwechselung der Calomelpulver mit Morphinpulver, welche in manchen Apotheken vorräthig — beide Arten wohl gar in einem Kasten — gehalten werden). Eine Vergiftung von Kaffee aus Schabernak ist in Berlin vorgekommen. Vergiftungen mit tödlichem Ausgange bei Kindern habe ich drei erlebt, wo die Mütter von den ihnen verordneten Morphinpulvern zur Erzielung des Heilerfolges oder zur Beruhigung ihren Kindern gaben. Opiumraucher sollen starke Morphindosen vertragen können. Gewöhnung an starke Dosen ist nicht selten. — Gegengift. Vor allem ist Entfernung des Giftes aus dem Magen durch Pumpe oder Brechmittel, und wenn dies zu spät ist, starker Kaffee, Eisenoxydhydrat oder Eisenacetat, kalte Begiessungen und Waschungen auf Kopf, Brust, Wirbelsäule. — Der Leichenbefund bietet keine besonderen Merkmale, meist nur Congestionen nach Gehirn und Lungen. — Das Morphin findet sich nach einer Vergiftung in den Contentis, in der Leber, dem Harn, auch in Lunge und Blut soll es sich nachweisen lassen. Die Zersetzung des Morphins im Leichnam hängt sehr von Umständen ab. In kalter Jahreszeit findet man oft nach vielen Monaten noch Morphin vor. Waren Gerbsäuren als Gegengift gegeben, so ist eine Zersetzung des Morphins näher gelegt. Im Uebrigen wird das Morphin durch eine saure Gährung leicht zerstört, durch eine faulige nur langsam.

Der Nachweis des Morphins in Arzneimitteln, Speisen, Getränken,

*) Narcotin wird auch von Aetzlaugen gelöst. Das mit dem Morphin gleichzeitig abgeschiedene Narcotin lässt sich durch Auflösen in Aether oder Chloroform vom Morphin trennen.

**) Die Wirkung eines Giftes hängt sehr von der Füllung des Magens ab. Ein Apothekerlehrling, welcher Klösse und Backobst zum Abend gegessen hatte, nahm darauf 0,6 Gm. Strychnin, und als dieses Gift ihm die erwartete schnelle Wirkung versagte, noch 0,6 Gm. Morphin, und zuletzt noch 30 Gm. Bittermandelwasser, — und der junge Mann konnte noch am Leben erhalten werden.

Mageninhalt etc. Der zerkleinerte Gegenstand wird mit 60proc. Weingeist und so viel Oxalsäurelösung übergossen, dass auch nach der mehrstündigen Digestion eine saure Reaction vorherrschend bleibt. Flüssigkeiten werden mit Oxalsäure sauer gemacht im Wasserbade nöthigenfalls auf ein geringeres Volum gebracht und mit Weingeist gemischt, digerirt, filtrirt etc. Ist die Substanz in Wasser oder verd. Kalilauge nicht löslich, so kann sie im ersteren Falle mit stark verd. Oxalsäurelösung, im anderen mit dünner Kalkmilch macerirt, digerirt etc. werden. Der weingeistige Auszug wird (nachdem bei grösserer Menge der Weingeist aus einer Retorte zum grössten Theile abgezogen ist) auf ein geringes Volum abgedampft, durch Filtration der erkalteten Flüssigkeit etwa abgeschiedenes Fett etc. beseitigt, das Filtrat mit Kalkhydrat im geringen Ueberschuss gemischt und digerirt und endlich filtrirt. Das Filtrat giebt man in ein Bechergläschen, dessen Wandung mit Benzin berieben wurde, und dazu eine genügende Menge Salmiak. Man lässt das Bechergläschen 2 Tage offen stehen, um dann das abgeschiedene Morphin zu sammeln, mit etwas recht kaltem Wasser und dann mit Aether abzuwaschen, zu trocknen und zu wägen. *Duflos* lässt (Prüfung chem. Gifte, 1867) in folgender Weise operiren: „Soll speciell Morphin in organischen Gemengen aufgesucht werden, so müssen diese, wenn consistent, unmittelbar, wenn flüssig, nach vorgängiger Verdunstung im Wasserbade mit concentrirtem Barytwasser bis zu geringer alkalischer Reaction angerührt, dann mit starkem Weingeist in einem Digerirkolben gespült und mit solchem zu wiederholten Malen heiss ausgezogen werden. Der filtrirte weingeistige Auszug wird im Wasserbade aus einem Destillationsapparate abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser, unter allmähligem Zusatz von Oxalsäurelösung, so dass eine deutliche saure Reaction wahrnehmbar bleibt, aufgenommen und abermals filtrirt. Das Filtrat wird mit gebrannter Magnesia angerührt, im Wasserbade eintrocknen gelassen (nöthigen Falls mit einem Zusatz von Glaspulver), der Rückstand fein zerrieben und in einem Glaskolben mit stärkstem Weingeist zu wiederholten Malen siedend heiss behandelt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge werden in einem Becherglase verdunstet oder aus einem Setzkolben im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit wenig Wasser, zu welchem man tropfenweise stark verdünnte Salzsäure bis zur merklich sauren Reaction zufügt, heiss aufgenommen und daraus mit einzelnen kleinen Portionen von dieser Lösung die bekannten Reactionen vorgenommen.

Nach *Dragendorff* wird die saure Morphinlösung mit Ammon alkalisch gemacht (bei Gegenwart anderer Alkaloide zuerst mit Benzin, dann) mit Amylalkohol 2 — 3 Mal ausgeschüttelt. Die morphinhaltige Amylalkohollösung wird vorsichtig eingetrocknet und der Rückstand mit den verschiedenen Reagentien geprüft.

Es ist bei Untersuchungen auf Morphin wohl zu erforschen, ob Substanzen gegenwärtig sind, welche leicht Sauerstoff abgeben und das Morphin verändert haben oder verändern können. Da häufig kleinere oder grössere Mengen Eisenoxyd gegenwärtig sein werden, so ist auch eine demselben entsprechende Menge Morphin zersetzt und für die Bestimmung verloren

gegangen. Dies ist der Grund, warum ich in allen Fällen der Extraction mittelst Oxalsäure den Vorzug gebe. Um die Reactionen des Morphins mit Sicherheit zu gewinnen, ist es nothwendig, dieses Alkaloid für diesen Zweck so rein wie möglich zu sammeln.

Da auch eine Vergiftung mit Opium vorliegen kann, wenn Morphin gefunden wird, so sind die entsprechenden Reactionen auf Opium besonders vorzunehmen. Siehe unter Opium.

Ueber die Scheidung und Trennung der Alkaloide vergl. man unter „Alkaloide im Allgemeinen."

Morphin und Morphinsalze des Handels. Sie sind wichtige Medicamente und haben wegen der höheren Opiumpreise auch einen hohen Preis, ein Umstand, welcher zu Verfälschungen anreizt. Verfälschungen sind verschiedener Art, wie verschiedene Ammonsalze, Kalkerde, Zucker, Salicin, Narcotin, fremde Alkaloide. Morphin, wie auch das Acetat und Hydrochlorat desselben, lösen sich sowohl in conc. Schwefelsäure als auch in verdünnter Aetzkalilauge (ohne Entwickelung von Ammon) in der Kälte fast farblos auf. Bei längerem Stehen nimmt die Schwefelsäurelösung einen röthlichen Farbenton an. Hinterlässt eine Probe des Morphinpräparats auf Platinblech erhitzt und geglüht keinen Aschenrückstand, so ist mit diesen drei Proben auch die Reinheit constatirt. (Narcotin und andere Alkaloide sind in Aetzkalilauge nicht löslich, Traubenzucker färbt sich damit braun; Narcein, Thebain, Salicin färben sich mit conc. Schwefelsäure roth, Pseudomorphin grün, Rohrzucker und Milchzucker werden geschwärzt). — Morphinacetat (*Morphinum aceticum*) bildet ein schwach grauweisses oder weissliches Pulver mit einem schwachen Geruch nach Essigsäure, welche allmählig abdunstet. Das normale Acetat ist in 16 Th. Wasser löslich, das längere Zeit liegende Salz erfordert aber schon weit mehr Wasser zur Lösung oder ist fast unlöslich darin. Weingeist löst es sehr leicht. — Das Morphinhydrochlorat, salzsaures Morphin (*Morphinum hydrochloricum*), $C^{34}H^{19}NO^{6},HCl+6HO$, bildet zarte luftbeständige seidenglänzende weisse nadelförmige Krystallchen, ohne Geruch und von bitterem Geschmack, löslich in 20 Th. kaltem, gleichviel heissem Wasser, in 60 Th. kaltem und 10 Th. heissem Weingeist. In der Wärme verliert es Krystallwasser (14,5 Proc.).

Opiumalkaloide, Alkaloïde der Mohnpflanze, wie Morphin, Narcotin, Codeïn, Narceïn, Thebaïn, Papaverin, Pseudomorphin, Metamorphin, etc.

Morphin ist oben Seite 162 bis 165 besprochen und dort nachzusehen.

Narcotin, Opian, auch *Derosne*'s Salz genannt, $C^{44}H^{23}NO^{14}$ (*Narcotinum*), kommt nach dem Morphin in grösserer Menge im Opium vor. Es bildet aus Weingeist oder Aether krystallisirt farblose perlglänzende Prismen oder Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, auch ohne

Reaction auf geröthetes Lackmuspapier, kaum löslich*) in kaltem (25000 Th.), wenig löslich in kochendem Wasser (7000 Th.), löslich in 100 Th. kaltem, in 20 Th. kochendem Weingeist von 85 Proc. (*Duflos*), in 120 Th. kaltem und 50 Th. kochendem Aether, 3 Th. Chloroform, circa 300 Th. Amylalcohol, 25 Th. Benzin, 500 Th. fettem Oel, 40 Th. Terpenthinöl, nicht löslich in 5proc. oder schwächerer Essigsäure (Untersch. vom Morphin). Die Lösungen in Aether oder Weingeist schmecken bitter und lenken die Polarisationsebene nach links ab. — Narcotin ist eine schwächere Base als Morphin und zersetzt damit gekochten Salmiak nicht. — Es bildet sauer reagirende, bitterschmeckende Salze, welche schwierig oder nicht krystallisiren und beim Abdampfen, wofern die Säure flüchtig ist, sich unter Abscheidung von Narcotin zersetzen. — Conc. Schwefelsäure löst anfangs das Narcotin farblos und wird dann nach und nach gelblich. Ein geringer Zusatz von Salpetersäure zu dieser Schwefelsäurelösung bewirkt eine schnell vorübergehende blutrothe Färbung. — 25proc. Salpetersäure löst in der Kälte farblos auf und beim gelinden Erwärmen findet sich nur eine citronengelbe Farbe ein (bei Morphin entsteht eine gelbrothe Farbe). — Eisenchlorid und auch Jodsäure werden nicht verändert. — Aetzkali, Ammon, Alkalibicarbonat, Phosphomolybdänsäure, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure erzeugen unter ähnlichen Verhältnissen wie bei den anderen Alkaloiden Fällungen. Die Fällung durch Alkalien ist weiss und krystallinisch und unlöslich in einem Ueberschuss des alkalischen Fällungmittels (Unterschied vom Morphin, Codeïn, Pseudomorphin). Wird (nach *Duflos*) 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure noch mit 10 Tropfen Wasser verdünnt, dazu Narcotin unter Beihilfe gelinder Erwärmung so viel gegeben als sich löst, die Flüssigkeit in einem dünnen Porzellanschälchen eingedampft, der Rückstand allmählig stärker erhitzt, so färbt sich derselbe zunächst citronengelb, dann roth, zuletzt grün und löst sich nun auch mit dieser Farbe in Wasser auf. — Beim Schütteln einer sauren (z. B. schwefelsauren) Narcotinlösung mit Chloroform, geht das Narcotin in dieses über. Eine saure Lösung, welche Narcotin enthält, giebt beim Ausschütteln mit Benzin, Petroleumäther, Amylalkohol nichts an diese Flüssigkeiten ab. Der nun durch Ausschütteln mit Chloroform vom Narcotin befreiten sauren Flüssigkeit wird nach Uebersättigung mit Ammon durch nochmaliges Ausschütteln mit Chloroform etwa gegenwärtiges Codeïn, hierauf durch Ausschütteln mit Amylalkohol das Morphin entzogen (*Dragendorff*). — Narcotin ist das weniger giftige Opiumalkaloid. Vergiftungsdosen scheinen zwischen 1,5—3,0 Gm. zu liegen. — Seine Bestimmung kommt nur bei Opiumvergiftungen in Betracht. Ob das in den Knollen von *Aconitum Napellus* aufgefundene Aconellin mit Narkotin identisch ist, bleibt späteren Untersuchungen überlassen.

Codeïn, Kodeïn, $C^{36}H^{21}NO^{6}$ (*Codeinum*), kommt zu $^1/_4$ — 1 Proc.

---

*) Frisch gefälltes Narcotin ist in ammoniakalischem Wasser weit löslicher.

im Opium vor. Aus Wasser oder wasserhaltigem Aether krystallisirt es mit 2 Aeq. Wasser, aus wasserfreiem Aether wasserfrei. Das krystallwasserhaltige Codeïn schmilzt unter kochendem Wasser zu einer öläbnlichen Flüssigkeit und lässt bei 100° sein Krystallwasser abdunsten. Das Codeïn krystallisirt aus Chloroform oder Benzin leicht. Es ist farb- und geruchlos und schmeckt wenig bitter, seine Salze aber, welche neutral sind, leicht krystallisiren und in Aether unlöslich sind, haben einen sehr bitteren Geschmack. — Codeïn ist in 75 Th. Wasser von mittl. Temp., in 20 Th. kochendem Wasser, ebenso in ammoniakalischem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Amylalkohol (in 7 Th. nach *Dragendorff*), Benzin (12,5 Th.), kaum in Petroleumäther löslich. Seine Lösungen lenken die Polarisationsebene nach links. — Conc. Schwefelsäure löst Codeïn farblos, welche Lösung aber beim Stehen durch mehrere Tage blau wird, schneller, wenn der Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure zugesetzt war. Die Schwefelsäure-Codeïnlösung über den Kochpunkt des Wassers erhitzt, färbt sich auf Zusatz eines Tropfens conc. Salpetersäure blutroth. — Das *Fröhde*'sche Reagens (S. 162) löst das Codeïn mit grünlicher, bald in Blau übergehender und nach 24 Stunden blassgelb werdender Farbe (*Dragendorff*). — *Erdmann*'s Reagens*) bewirkt eine nach einiger Zeit blau werdende Lösung. — Conc. Salpetersäure löst Codeïn mit blutrother Farbe, 25proc. Salpetersäure aber farblos — Aetzammon, Aetzalkalilaugen fällen es nur aus seiner concentrirten Lösung und unvollständig (die Abscheidung durch Ammon erfolgt nur sehr allmählig), Alkalicarbonate bewirken in kalter Lösung keine Fällung. — Phosphomolybdänsäure, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Gerbsäure erzeugen unter den bei anderen Alkaloiden angegebenen Verhältnissen Niederschläge.

Gegen Eisenchlorid und auch gegen Jodsäure ist Codeïn indifferent. — Aus der mit Ammon oder Alkali im Ueberschuss versetzten Lösung nimmt damit geschütteltes Chloroform oder Aether alles Codeïn auf. Es ist weniger giftig als Morphin.

Thebaïn, Paramorphin, $C^{38}H^{21}NO^{6}$, ist im Opium zu $^1/_5$—1 Proc. enthalten. Es krystallisirt in silberglänzenden quadratischen Plättchen, schmeckt mehr scharf und styptisch als bitter. Es ist in kaltem Wasser, ammoniakalischem Wasser, den Lösungen der Alkalien unlöslich, löslich in 10 Th. Weingeist, leichter löslich in Aether, 18 Th. Benzin, 60 Th. Amylalkohol. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. — Die Thebaïnsalze krystallisiren aus wässriger Lösung schwer, leicht aus der Lösung in Weingeist oder Aether. Das Hydrochlorat ist in Weingeist schwer, in Aether nicht löslich; seine wässrige Lösung verharzt beim Eindampfen. — Conc. Schwefelsäure löst das Thebaïn mit blutrother Farbe, welche

*) *Erdmann*'s Reagens oder salpetersäurehaltige Schwefelsäure besteht aus einer Mischung von 12 CC. conc. Schwefelsäure mit 10 Tropfen einer Mischung aus 10 Tropfen 25proc. Salpetersäure und 100 CC. Wasser.



nach einiger Zeit in Gelbroth übergeht. Ebenso verhält sich das *Fröhde*'sche Reagens und salpetersäurehaltige Schwefelsäure. — Conc. Salpetersäure löst es mit gelber Farbe. — Aetzende Alkalien, Alkalicarbonate, Ammon fällen Thebaïn aus. Pikrinsäure, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Kaliumquecksilberchlorid erzeugen unter den bekannten Verhältnissen in den Thebaïnlösungen Niederschläge. — Gegen Eisenoxydsalz und Jodsäure verhält sich Thebaïn indifferent. Chloroform entzieht der sauren und alkalischen Lösung nur schwierig Thebaïn. — Es ist giftig.

Narceïn, $C^{46}H^{29}NO^{18}$, in geringer Menge in den Kapseln des blausamigen Mohns, auch zu $^1/_{10}$—$^1/_5$ Proc. im Opium enthalten, bildet farblose, geruchlose, rhombische Prismen oder Nadeln, von schwach bitterem und zusammenziehendem Geschmacke. Es ist löslich in 400 Th. (1285 Th. *Dragendorff*) Wasser von mittl. Temp., 200 Th. kochendem Wasser, leicht löslich in ammoniakalischem Wasser, in 950 Th. 80proc. Weingeist, leicht löslich in heissem Weingeist, unlöslich in Aether. Narceïn neutralisirt die Säuren nicht vollständig, daher reagiren die Narceïnsalze sauer. Das Sulfat wird durch kochendes Wasser in Base und Säure geschieden. Die wenigen bekannten Salze sind krystallisirbar.

Beim vorsichtigen Erhitzen entwickelt Narceïn Dämpfe vom Geruch der Heringslake und giebt dann nach dem Erkalten einen Rückstand, welcher an Wasser eine Eisenchloridlösung schwarzblau färbende Substanz abgiebt (*Pelletier*, *Hesse*). — Conc. Schwefelsäure löst Narceïn mit tiefrother Farbe, welche beim Erwärmen in Grün übergeht. Diese rothe, zuweilen auch blutrothe oder blaue Reaction soll dem unreinen Narceïn angehören, indem reines Narceïn von conc. Schwefelsäure braun gefärbt und dann mit hellgelber Farbe gelöst werden soll. — Conc. Salpetersäure löst es mit gelber Farbe. — Ammon, ätzende und kohlensaure Alkalien fällen Narcein. — Phosphomolybdänsäure fällt aus conc. Lösung einen bräunlichgelben, zuletzt harzig werdenden Niederschlag. — *Fröhde*'s Reagens färbt es zuerst gelbbraun, dann gelblich und wird zuletzt farblos. — Kalibichromat erzeugt in saurer Narceïnlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag — Kaliumzinkjodid scheidet allmählig haarförmige, nach 24 Stunden blauwerdende Krystalle ab. — Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure geben unter den bekannten Verhältnissen Niederschläge. — Quecksilberchlorid erzeugt nur in der conc. Lösung eine Fällung. — Es ist milder und weniger giftig wirkend als Morphin. — Chloroform und Amylalkohol entziehen beim Ausschütteln das Narceïn aus der alkalischen und sauren Flüssigkeit grössten Theils, Benzin und Petroläther weder aus der alkalischen noch aus der sauren Lösung.

Papaverin*), $C^{40}H^{21}NO^{8}$, kommt nur in sehr kleinen Mengen im

*) Dieses Alkaloid ist nicht mit dem in den Fruchtkapseln des Mohnes vorkommenden und auch Papaverin genannten Stoffe zu verwechseln. Letzteres ist das indifferente Papaverin. Es krystallisirt (nach *Dechamps*) in kurzen farb-

Opium vor und bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich wenig in Aether und Weingeist, leicht aber in kochendem Weingeist löst. Es ist ferner in 40 Th. Benzin, 80 Th. Amylalcohol und in erwärmtem Petroleumäther löslich, aus welchem letzteren es sich beim Erkalten in Krystallen wieder abscheidet. — Die Papaverinsalze sind neutral und in Wasser schwer löslich. Das Hydrochlorat wird aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure durch conc. Salzsäure als schweres Oel abgeschieden, welches zu einem Haufwerk rhombischer Nadeln erstarrt. (*Merk*). — Alkalien, ätzende und kohlensaure, fällen Papaverin. — Conc. Schwefelsäure färbt es blauviolett und löst es mit violetter, nur langsam verschwindender Farbe (*Merk*). — *Fröhde*'s Reagens färbt es zuerst violett, welche Farbe durch Blau in Gelb übergeht und endlich verschwindet. — In 25proc. Salpetersäure löst es sich farblos. — Von Natronphosphomolybdänat wird es in verdünnter Lösung (charakteristisch) nicht gefällt. — Kaliumquecksilberjodid, Kaliumzinkjodid, Goldchlorid, Pikrinsäure bewirken Fällung. — Platinchlorid giebt einen weisslichen Niederschlag. — Gerbsäure fällt ein gelbliches Tannat, beim Erwärmen in verdünnter Salzsäure löslich, beim Erkalten wieder ausscheidend. — Kalibichromat und Quecksilberchlorid wirken nur langsam fällend. — Chloroform nimmt das Papaverin beim Ausschütteln sowohl aus saurer als alkalischer Lösung auf (*Dragendorff*). — Papaverin scheint giftig zu sein.

Pseudomorphin (Phormin), $C^{34}H^{19}NO^{8}$, nur in unbedeutenden Mengen im Opium vorkommend, unterscheidet sich in seiner chemischen Constitution vom Morphin durch ein Plus von O^{2}. Es verhält sich gegen Reagentien dem Morphin analog, neutralisirt aber nicht die Säuren und schmeckt auch nicht bitter. Durch Ammon aus heisser Lösung gefällt, bildet es ein weisses glänzendes krystallinisches Pulver, welches an der Luft zu einer mattweissen Masse eintrocknet, dann 1 Aeq. Wasser enthält, und auch sich gegen Lackmus neutral verhält. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure, Natroncarbonatlösung fast unlöslich, geht aber mit Aetzalkali und Aetzkalk in Wasser leicht lösliche Verbindungen ein. Nach *Hesse* wird es von wässrigem Ammon wenig, von weingeistigem Ammon leicht gelöst. — Conc. Schwefelsäure löst es mit olivengrüner, conc. Salpetersäure mit intensiv orangerother, in Gelb übergehender Farbe. — Mit Eisenchlorid giebt es die dem Morphin eigene Farbenreaction.

Metamorphin, von *Wittstein* aus den Rückständen der Opiumtincturbereitung dargestellt, von *Hager* viele Jahre vorher in einer lange Zeit

---

losen Nadeln von bitterem Geschmack und saurer Reaction, löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und Chloroform. Es enthält Stickstoff und giebt mit jodirtem Jodkalium eine braune, mit Kaliumquecksilberjodid eine gelblich weisse Fällung.



an der Luft gestandenen Morphinacetatlösung beobachtet, bildet nach *Wittstein* platte, sternförmig vereinigte, säulenförmige Krystalle, welche anfangs geschmacklos sind, aber einen beissenden Nachgeschmack äussern. Es löst sich nach *Wittstein* in 6000 Th. kaltem, in 70 Th. kochendem Wasser, in 330 Th. kaltem und 9 Th. kochendem Weingeist, nicht in Aether. Kalilauge löst es leicht, Ammon und Alkalicarbonate langsamer. Das Hydrochlorat ist dem Morphinhydrochlorat ähnlich im Geschmack und den Auflösungsverhältnissen. — Conc. Schwefelsäure löst die freie Base mit schwach graubrauner, das Hydrochlorat beim Erwärmen mit schmutzig rother Farbe, — conc. Salpetersäure mit orangerother, in Gelb übergehender Farbe. — Das Verhalten gegen die übrigen Reagentien ist demjenigen des Morphins ähnlich, nur Eisenchlorid giebt mit dem Hydrochlorat eine graublaue Farbenreaction.

Opianin, $C^{132}H^{72}N^4O^{42}$, von *Engler* im ägyptischen Opium aufgefunden, bildet farblose glänzende rhombische Nadeln oder aus der Hydrochloratlösung durch Ammon gefällt ein weisses Pulver, von starkem bitterem Geschmack, in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem schwer löslich. Auch in kochendem Weingeist ist es schwer löslich und krystallisirt aus dieser Lösung, welche stark alkalisch reagirt, beim Erkalten vollständig heraus. — Aus seinen Auflösungen in verdünnten Säuren wird es durch die fixen Alkalicarbonate flockig abgeschieden. — Conc. Schwefelsäure löst es farblos, — Salpetersäure mit gelber Farbe, — salpetersäurehaltige Schwefelsäure mit blutrother, allmählig in Gelb übergehender Farbe. — Quecksilberchlorid giebt mit der Hydrochloratlösung einen voluminösen Niederschlag, welcher bei langsamer Bildung zu concentrisch verwachsenen Nadeln auswächst. Es ist giftig.

Porphyroxin, Opin, von *Merk* im indischen Opium zu circa 1/2 Proc., auch im Smyrnaopium, aber nicht im weingeistigen Extrakt der inländischen Mohnkapseln aufgefunden, ist vielleicht ein Gemisch von Rhoeadin und Opiumbasen. Dass es mit verdünnten Säuren gekocht eine purpurrothe Lösung giebt, verdankt es wahrscheinlich dem Rhoeadingehalt. Nach *Merk* wird es aus seinen farblosen Lösungen durch Alkalien gefällt, ballt sich beim Erwärmen zusammen und lässt sich dann erkaltet leicht zerreiben. — Conc Schwefelsäure und salpeterhaltige Schwefelsäure lösen es mit olivengrüner Farbe. Es ist giftig.

Kryptopin, $C^{46}H^{25}NO^{10}$, von *Smith* in sehr unbedeutender Menge aus Opium abgeschieden, bildet geruch- und farblose mikroskopische Krystalle von bitterem, hintennach pfefferminzartig kühlendem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, Aether, Benzin, Terpentinöl, löslich in 1265 Th. kaltem Weingeist, leichter löslich in kochendem Weingeist, leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Ammon und Lösungen der Aetzalkalien. Es ist stark basisch und sättigt die Säuren vollständig, giebt auch krystallisirbare Salze. — Conc. Schwefelsäure färbt es blau, welche Färbung allmählig schwindet und durch Zusatz eines Körnchens Salpeter in bleibendes Grün übergeht (Unterschied vom Papaverin, wo auf Zusatz von etwas Salpeter die Farbe

durch Grün in Orange übergeht). — Eisenchlorid bewirkt keine Farbenreaction (Untersch. vom Morphin, Pseudomorphin, Metamorphin).

Rhoeadin, $C^{42}H^{21}NO^{12}$, von *Hesse* in allen Theilen von *Papaver Rhoeas* aufgefunden und dann auch in den Samenkapseln von *Papaver somniferum* und im Opium nachgewiesen. Der concentrirte, mit Natroncarbonat übersättigte Klatschrosenauszug wird mit Aether ausgeschüttelt, dem Aether das Rhoeadin durch Natronbitartratlösung entzogen und aus dieser Lösung mit Ammon gefällt. Es bildet gereinigt farblose Krystalle von schwach alkalischer Reaction, welche bei 232° schmelzen und im Kohlensäurestrome leicht sublimiren. In Wasser, Aetzammon, dünner Aetzlauge, Natroncarbonatlösung, Kalkwasser ist es unlöslich; in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin ist es unbedeutend löslich. Vom Aether fordert es fast 1300 Th. zur Lösung. — Die Säuren werden vom Rhoeadin unvollkommen neutralisirt. — Verd. Schwefelsäure, auch 25proc. Salzsäure, lösen es mit purpurrother Farbe, verdünnte oder schwache Säuren lösen es mit derselben, nur nach längerem Stehen eintretenden, Färbung (unter Zersetzung in Rhoeagenin*) und rothen Farbstoff). Die Färbung wird durch Alkali zerstört, durch Säuren wieder hervorgerufen und ist von einer Intensität, dass bei 200,000facher Verdünnung noch intensives Rosa auftritt. — Conc. Schwefelsäure löst Rhoeadin mit olivengrüner, — conc. Salpetersäure mit gelber Farbe. — Rhoeadin ist nicht giftig.

Papaverosin, ist eine schwache Base, von *Deschamps* in den unreifen Kapseln von *Papaver somniferum* aufgefunden. Dem schwachweingeistigen Extrakt wird es durch Aether entzogen, der Aetherauszug abgedunstet, der Rückstand mit verd. Säure aufgenommen, daraus das Alkaloid mit Magnesia gefällt, mit Weingeist ausgezogen etc. — Es krystallisirt nur aus der weingeistigen Lösung in farb-, geruch- und geschmacklosen Prismen, von schwach alkalischer Reaction, löslich in Weingeist, Aether Chloroform, Benzin, Oel. — Ammon, Natronphosphomolybdänat, Kaliumquecksilberjodid fällen es weiss, Platinchlorid weisslich, Jodjodkalium gelb, Kalibichromat gelb.

Opium, Mekonium (*Opium*) ist der an der Luft eingetrocknete Saft der Samenkapseln des *Papaver somniferum L.* Es giebt eine Menge von Handelssorten, welche sich als 1) asiatische, 2) africanische, und 3) als europäische Opiumsorten rubriciren lassen.

1) Asiatisches Opium: a) Smyrnaer Opium (*Opium Smyrnaicum*) kommt von Smyrna über Triest nach Europa, in Form von

*) Das Rhoeagenin ist dem Rhoeadin isomer und eine starke Base, welche in geschmacklosen, farblosen Prismen krystallisirt, nicht sublimirbar ist, durch Ammon gefällt, von Wasser, Weingeist, Aether wenig gelöst, durch Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumquecksilberchlorid gefällt wird.



Uebersicht
der Reactionen der Opiumalkaloide.

Opium-alkaloide.	Conc. Schwefelsäure löst	Conc. Salpetersäure (30 proc.) löst oder färbt	Salpetersäurehaltige Schwefelsäure löst	durch Phosphomolybdänsäure entsteht	Kaliumquecksilberjodid	Platinchlorid	Quecksilberchlorid fällt	Eisenchlorid färbt	Gerbsäure fällt	Ammon erzeugt	Fixes Alkali	Jodirte Jodkalium lös.
Morphin	farblos, später röthlich	orange	blauviolett, dann blutroth	hellgelber Niederschl.	weisslich gelatinöser Niederschlag	hellgelber schwacher Niederschlag	nicht	blau	aus neutraler essigsaurer Lösung	Fällung	löst	Kermesbrauner Niederschlag
Narkotin	anfangs farblos, später gelblich	vorübergehend gelb	blutroth	bräunlichgelber Niederschlag	weisser käsiger Niederschlag	hellgelber Niederschlag	do.	nicht	weisslichen Niederschlag	do.	löst nicht	
Codeïn	farblos	roth	blau, beim Erwärmen blutroth	in conc. Lös. bräunlicher Niederschlag	do.	do.	weisser Niederschlag	do.	do.	do. nach einiger Zeit	löst wenig	
Thebaïn	blutroth, später gelbroth, braun, dann gelb	gelb	blutroth, später gelbroth	gelber Niederschlag	do.	do.	do.	do.	do.	Fällung	löst nicht	
Narceïn	(tief roth, beim Erwärm. grün, wenn unrein)	—	gelbroth	in conc. Lös. bräunl. gelber Nschlag., harzig werdend	weissliche Trübung	allmälig fallender Niederschlag	nicht	do.	do. in conc. Lös.	do.	löst nicht	
Papaverin	tief violett	roth	—	keinen Niederschlag	gelbl. weisser Niederschlag	weisslicher Niederschlag	langsam	do.	gelblichen Niederschlag	do.	löst nicht	
Pseudomorphin	olivengrün	orangeroth, später gelb werdend	—	—	—	—	—	blau	—	do.	löst	
Opianin	farblos	gelb	blutroth in gelb übergehend	—	—	—	weiss. Ndschl. in weingeistig. Hydrochloratlösung	—	—	do.	löst nicht	
Kryptopin	blau	—	grün	—	—	—	—	nicht	-	do.	löst nicht	
Rhoeadin Säuren lösen mit purpurroth. Farbe	olivengrün	gelb	gelblich	—	—	—	—	—	—	do.	löst nicht	

150—500 Grm. schweren, etwas abgeflachten, unregelmässigen Broden, in Mohnblätter eingehüllt und mit Blüthen einer *Rumex*art bestreut. Die Masse ist nach aussen derb, nach innen ungleich weich, hell bis dunkelbraun, durchmischt mit helleren und dunkelen Schichten und den Rudera von Samenkapseln des Mohns, hier und da, aber nur spärlich, mit kleinen Theilen der Mohnblätter und der Rumexblüthen. Charakteristisch ist, dass die innere Masse hauptsächlich aus kleinen ovoïdischen (thränenähnlichen) Körnern zusammengesetzt erscheint. Die gute unverfälschte Waare gilt als vorzüglich und ist auch die von den Pharmakopöen bevorzugte. Sie giebt in Procenten aus: 4—5 Asche, 6—15 Feuchtigkeit, nach dem Trocknen 10—14 Morphin, 5—7 Narcotin, 0,5—1 Papaverin, 0,1—0,2 Narceïn. 0,2—0,4 Codeïn, 4—8 Mekonsäure.

b) Constantinopel-Opium kommt aus Constantinopel meist über London, Hamburg, Holland nach Europa. Es ist von dem Smyrna-Opium dadurch unterschieden, dass in seiner Masse die Rudera der Mohnkapseln und die ovoïdischen Körner fehlen. Die Kuchen sind bald mit, bald ohne Umhüllung von Mohnblatt oder Rumexblüthen; die beste Sorte (von der Firma *Bauer*) bildet glatte, 60—100 Gm. schwere, innen farbig nicht ganz homogene Brode mit einem Mohnblatt in der Weise eingehüllt, dass die untere Seite des Blattes dem Brode zugewendet ist und die Mittelrippe die Mitte des Brodes umfasst. Die verschiedenen Arten des Constantinopel-Opium sind von sehr verschiedenem Werthe, so dass der Morphingehalt der getrockneten Waare zwischen 6—15 Proc. variirt.

c) Persisches Opium kommt über Yezd, Bokhara und Kokand in den Handel. Es bildet Brode oder Stangen. Die Brode sind 200—400 Gm. schwer, eiförmig oder länglich, in Platanen- oder andere Blätter gehüllt. Die innere Masse der Brode ist homogen hellbraun, weich, jedoch nicht klebend, und lässt beim Drücken zwischen den Fingern Oeltröpfchen hervortreten. Das persiche Stangen-Opium bildet 13—15 Centim. lange, 0,8—1,0 Centim. dicke dunkelbraune Stangen, jede Stange mit glattem Papier umwickelt, so dass die Enden der Opiumstangen frei sind, und in der Mitte mit einem Faden gebunden. Der Morphingehalt bewegt sich zwischen 2—9 Proc., der Narcotingehalt zwischen 4—8 Proc.

d) Ostindisches Opium kommt kaum in den europäischen Handel. Es hat die Kugelform und ist mit Mohnblättern umhüllt. Das bengalische Opium (mit 2—4 Proc. Morphin) ist klebrig, das Patna-Opium (mit 3—9 Proc. Morphin) bildet eckige, 500—1000 Gm. schwere Kuchen und ist nicht klebrig, gewöhnlich in ein gelbliches Papier gehüllt und mit Bindfaden umbunden. Das Malva- oder Punjaub-Opium (mit 4—10 Proc. Morphin) bildet 300—500 Gm. schwere, nicht klebrige Kuchen von Mohnspreu umhüllt. Beim Drücken der Masse kommen ölige Tröpfchen zum Vorschein.

2) Afrikanisches Opium. — a) Aegyptisches oder Thebaisches Opium, was in länglichen, mit Blech ausgelegten, bis zu 50—60 Kilo schweren Kisten über Constantinopel und Triest in den Handel

kommt, besteht aus 200—300 Gm. schweren, platten, in Mohnblätter gehüllten, aber nie mit Rumexfrüchten bestreuten Kuchen. Die Mittelrippe des Blattes umfasst den Kuchen in seiner Mitte. Die Opiummasse ist etwas derb bis hart und unter dem Hammer zerspringend, im Bruch glänzend, muschlig und in der Farbe gleichmässig leberbraun, ohne ovoïde Körnchen. Der Morphingehalt beträgt 4—8 Proc. Es soll meist ein in Smyrna fabricirtes Kunstprodukt und häufig mit arabischem Gummi verfälscht sein. — b) Algier-Opium kommt in dicken, 100—200 Gm. schweren Kuchen in den Handel. Die Masse ist homogen dunkelbraun, etwas hart, im Bruch uneben. Der Geruch ist dumpfig, der Geschmack sehr bitter.

3) Europäisches Opium. — a. Macedonisches Opium, um Salonik gewonnen, kommt meist unter anderem Namen in den Handel. Es ist in seiner Masse geschichtet und in der Farbe nicht gleichmässig. Eine Unterart ist das Sofia-Opium in unregelmässigen Kuchen mit Mohnblättern umhüllt und mit Rumexfrüchten bestreut. Die Mittelrippe des Mohnblattes liegt meist seitlich und nicht in der Mitte am Kuchen. Eine andere Unterart ist Kutschina-Opium, der vorigen sehr ähnlich. Das macedonische Opium ist übrigens eine gute Sorte und enthält 8—12 Proc. Morphin. — b) Das sogenannte griechische Opium, um Nauplia gewonnen, bildet ungefähr 100 Gm. schwere Kuchen in Mohnblättern. Innen ist es gelbbraun, auf der Schnittfläche wachsglänzend und von kräftigem Opiumgeruch. Der Morphingehalt bewegt sich zwischen 7—14 Proc. — c) Italienisches Opium (von *Carradori* und *Monticelli*) soll nur 6—8 Proc. Morphin enthalten. — d) Französisches Opium, Affium, scheint von geringem Morphingehalt. — e) Englisches Opium enthält 10—18 Proc. Morphin. — f) Deutsches Opium wird noch wenig gesammelt, ist aber häufig sehr morphinreich befunden worden.

Die Mengenverhältnisse der Bestandtheile des Opiums sind je nach Klima, Witterung, Boden und Spielart der Mutterpflanze ausserordentlich verschieden. *Biltz* in Erfurt fand in Opium, aus blauem Mohn 1829 gewonnen, 16,5 Proc. Morphin und 9,5 Proc. Narcotin, aus demselben Mohn 1830 gewonnen 20 Proc. Morphin und 6,25 Proc. Narcotin, aus weissem Mohn 1829 gewonnen 6,85 Proc. Morphin und 33 Proc. Narcotin. Die Art der Opiummasse lässt eine Menge Verfälschungen zu, welche auch in den Häfenorten, wo die Verladung geschieht, mit Meisterschaft ausgeführt werden. Substanzen des Verfälschungsmaterials sind: Extrakt aus der Mohnpflanze, das dem Opium ähnlich riechende und schmeckende Extrakt von *Glaucium luteum* und *Glaucium rubrum*, zwei Papaveraceen, Senegalgummi, Dextrin, Stärke, Salep, Rübensaft, Sand, Thon, Pulver der Fruchtkapseln der Mohnpflanze u. d. m. Der Werth des Opiums wird nach dem Morphingehalt abgeschätzt, indem man annimmt, dass ein morphinreiches Opium nicht oder doch nur unbedeutend verfälscht sein kann. Bestandtheile eines sehr guten Opiums sind z. B. 10—14 Proc Morphin, 4—8 Proc. Narcotin, 0,5—1 Proc. Papaverin, 0,1—0,4 Proc. Narceïn, 0,2—0,5 Proc. Codeïn, 0,001—0,2 Proc. von Paramorphin, Rhoeadin,

Mekonin *) etc., 5 - 10 Proc. Mekonsäure (nebst Thebolactinsäure), 1—3 Proc. Fettsubstanz, 3—8 Proc. kautschukartige Substanz, 2—6 Proc. Harz, 25—35 Proc. in Wasser löslicher Pflanzenextrakt, 10—20 Proc. Schleimsubstanz, 10—15 Proc. Feuchtigkeit.

Prüfung des Opiums. Hier kann nur von der Prüfung eines Opiums, das als Arzneikörper verwendet werden soll, die Rede sein. Ein gutes Opium besitzt seinen specifischen Geruch und einen bitteren, nicht angenehmen, eigenthümlichen Geschmack. Die Farbe ist gelbbraun bis hell kaffeebraun (schlechte Opiumsorten sind entweder schwarzbraun oder lehmfarben oder blass braungelb). Beim Kneten zwischen den Fingern erweicht es, wofern es nicht ganz ausgetrocknet ist. Opiumkuchen, welche in ihrer Masse Stücke von Mohnblättern oder Rumexfrüchte enthalten, sind immer eine verdächtige Waare. Die Güte des Smyrna-Opiums ergeben die erwähnten ovoïdischen Körner oder Thränchen.

1) In ein porcellanenes Kasserol giebt man 25 CC. destill. Wasser, erhitzt bis zum Kochen und schüttet 2 Gm. des kleingeschnittenen oder gepulverten Opiums dazu, lässt unter Umrühren mit einem Glasstabe nochmals aufkochen und stellt bis zum Erkalten bei Seite. Die bräunlichgelbe, trübe Flüssigkeit (A), welche über dem abgesetzten Opium steht, ist zwar schleimig, aber nicht dickschleimig, noch weniger gelatinös oder starr (im anderen Falle sind Stärke, Mehl, Kirschgummi, Salep die etwaigen Verfälschungsmittel des Opiums). Verdünnt man nun die kalte Flüssigkeit mit einem 4fachen Volum kaltem dest. Wasser und giesst durch ein tarirtes Filter, so hat das Filtrat (B) die Farbe des weissen Weines (eine braune Farbe deutet auf Extrakte des Glaucium, Chelidonium, Süssholzes etc.) Das Filtrat reagirt sauer (ist es neutral, so kann die Verfälschung in Kreide, kalkhaltigem Thon, Bleioxyd bestehen). 40 CC. des Filtrats (B) auf das Volum von 4 Gm. oder CC. durch Abdampfen reducirt und mit 10 CC. 90proc. Weingeist gemischt, sollen höchstens eine Trübung andeuten, nach Verlauf einer Stunde aber noch keinen Bodensatz gebildet haben (ein Bodensatz kann bestehen in Gummi, Dextrin, in Weingeist unlöslichen Salzen. Den Rest des Filtrats (B) reservirt man zu verschiedenen Reactionen, wie mit Ferrocyankalium, welches darin keine Farbenreaction und Fällung hervorbringen darf (Metalloxyde).

2) Das bei der unter 1 vorgenommenen Prüfung ausgekochte und im Filter gesammelte Opium, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet darf

*) Mekonin, Opianyl, $C^{20}H^{10}O^{8}$, ist ein indifferenter, im Opium vorkommender Stoff, welcher im reinen Zustande glänzende weisse Krystallchen, welche unter Wasser bei 77°, für sich aber bei 110° schmelzen und bei 104° wieder erstarren, stärker erhitzt sublimiren. Es hat einen schwach bitteren Geschmack, löslich in ungefähr 500 Th. kaltem, in 20 Th. kochendem Wasser, auch leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzin, Chloroform. Es krystallisirt aus dem ammoniakalischen Opiumauszuge, nach Absonderung von Morphin und Narkotin, bei längerem Stehen. Es wird weder durch Bleisalze noch durch andere Metallsalze gefällt.



nicht über 0,9 Gm. wiegen. Von gutem trocknem Opium beträgt es kaum 0,8 Gm.

3) Gut ausgetrocknetes Pulver des Opiums, 1 Gm., wird im Platintiegel eingeäschert. Die Asche darf nicht über 0,06 Gm. betragen, widrigenfalls kann eine Verfälschung mit Mineralsubstanzen vorliegen.

4) In zwei enge Probirgläschen giebt man je eine Messerspitze des vor einigen Stunden gepulverten oder zerriebenen trocknen Opiums und übergiesst in dem einen Probirgläschen mit 3—5 CC. Chloroform, im anderen mit Schwefelkohlenstoff. In der Ruhe sammelt sich das Opium am Niveau der Chloroformschicht, im Schwefelkohlenstoff sinkt es unter, die eine oder die andere Flüssigkeit wenig färbend.

Giebt man zum Chloroform circa 5 Tropfen Jodwasser, schüttelt um und stellt bei Seite, so begiebt sich alles Opium an die Oberfläche und am Grunde der Chloroformschicht sammeln sich etwa beigemischte Mineralsubstanzen, Sand, auch Stärkemehl, violett gefärbt, wenn es vorhanden war. Giebt man zum Schwefelkohlenstoff 3—4 Tropfen Aetzammon, schüttelt einige Male um, so entsteht eine gelbbräunlich milchige Flüssigkeit und in der Ruhe setzt sich braune Opiumsubstanz am Grunde des Schwefelkohlenstoffs ab, während dieser reich an suspendirtem Alkaloid milchig bleibt.

5) Prüfung des Opium's auf Morphingehalt. Von allen den bisher bekannten Methoden für diesen Zweck hat sich die neue *Hager*'sche als besonders leicht und schnell ausführbar und gute Resultate gebend erwiesen.

Zu der Hager'schen Opiumprobe gehören:

Aetzkalk	2,5 Gm.
warmes destillirtes Wasser	15 Tropf.
Opiumpulver	6,5 Gm.
destillirtes Wasser	65,0 Gm.
eine Filtrirpapierscheibe	10,5 Centim. Durchm.
Aether	2,0 Gm.
Benzin	8 Tropf.
Salmiak	4,5 Gm.

Flasche mit Diamantstrich für 50 u. 65 CC. Wasser.

Der mit circa 15 Tropf. warmem Wasser zu einem Pulver zerfallene Kalk wird mit dem Opium im Mörser innig zu einem feinen Pulver gemischt, in ein Kölbchen von 100—120 CC. Capacität, welches genau gewogen 65 Gm. destillirtes Wasser enthält, geschüttet und mit diesem durchschüttelt. Hierauf stellt man das lose verkorkte und genau tarirte Kölbchen eine Stunde lang in fast kochend heisses Wasser oder an einen Ort mit einer Temp. von 80 bis 90° C. und schüttelt während dieser Zeit mehrmals um. Dann setzt man ein Filter aus einer genau 10,5 Centim. (4 Zoll) im Durchmesser haltenden Fliesspapierscheibe in einen entsprechend grossen Trichter und diesen auf ein nicht zu weites, mehr hohes Stockglas (von circa 80—90 CC. Capacität), an welchem man durch einen Diamantstrich das Niveau von 50 Gm. dest. Wasser verzeichnet hat. Die heisse Opiumflüssigkeit, nachdem ein etwaiger Verdampfungsverlust der-

selben mittelst eines Tropfglases durch Wasser restituirt ist, giesst man in dieses Filter und lässt davon gerade soviel in das Stockglas tropfen, bis das Filtrat die Marke von 50 Gm. erreicht hat. Sollten einige Tropfen daran fehlen, so darf man nur gegen den Trichter sanft klopfen oder auf den Filterinhalt sanft drücken, um das Niederfallen noch einiger Tropfen zu erreichen. Das nicht zu heisse Filtrat, welches 5 Gm. oder 500 Centigm. Opium entspricht, versetzt man mit dem Aether und dem Benzin, schüttelt um, wirft dann den Salmiak hinzu und setzt der Flasche dicht einen Pfropfen auf. Nachdem der Salmiak unter gelindem Bewegen der Flasche gelöst ist, schüttelt man wiederholt kräftig durcheinander und stellt 3—3$^1/_2$ Stund. an einem möglichst kalten Orte bei Seite. Nach dieser Zeit wird der Niederschlag in einem Filter gesammelt, mit Hilfe des Tropfglases mittelst Wassers ausgewaschen, bei circa 50° C. getrocknet und gewogen. Von dem Gewicht des trocknen Niederschlages zieht man den 10. Theil ab, um das Gewicht des reinen Morphingehaltes zu erfahren. Nach Jacobson soll das unreine trockene Morphin (behufs Beseitigung des Narkotins) mit Chloroform abgewaschen und als reines gewogen werden. In letzterem Falle ist nur der 30ste Theil des Morphinniederschlages als Verunreinigung in Abzug zu bringen. Statt des Chloroforms, worin Morphin nicht ganz unlöslich ist, empfiehlt *Hager* einen weingeistfreien Aether zu nehmen.

Das Quantum Morphinkalklösung, welches zur Fällung verwendet wird, entspricht 500 Centigm. (oder 5 Gm.) Opium, das Gewicht des Morphinniederschlages in Centigm. ausgedrückt, muss also durch 5 dividirt und dann von dem Quotient $^1/_{10}$ (der verunreinigende Theil des Niederschlages) in Abzug gebracht werden. Oder das Gewicht des Morphinniederschlages mit 18 multiplicirt ergiebt als Product den Procentgehalt des Opiums an reinem Morphin.

Morphin, unreines,	entspricht	reinem Morphin
0,556 Gm.	„	10,0 Proc.
0,583 „	„	10,5 „
0,611 „	„	11,0 „
0,640 „	„	11,5 „
0,667 „	„	12,0 „
0,700 „	„	12,5 „
0,723 „	„	13,0 „
0,750 „	„	13,5 „

Will man das Morphin nach dieser Methode im Opiumkuchen bestimmen, so nimmt man aus dem Kuchen einige diametrale Schnitten, knetet sie zu einem Teige zusammen und wägt davon zuerst 1 Gm. ab, drückt diese Menge zu einer recht dünnen Scheibe auseinander und trocknet sie auf einem ausgetrockneten und tarirten Scheibchen Fliesspapier an einem Orte von 30—40° C. aus. Das Austrocknen ist in 40—50 Minuten geschehen. Verlor das Gramm Opium z. B. 0,12 Gm., so enthält es 12 Proc. Feuchtigkeit, und man nimmt zur Probe auf 6,5 Gm. Opiumpulver berechnet (88 : 12 = 6,5 : x = 0,887) 0,887+6,5 = 7,387 Gm. des feuchten Opiums. — In der vorstehend beschriebenen Methode be-

zweckt der Aetherzusatz die schnellere Morphinabscheidung und der Benzinzusatz verhindert das feste Ansetzen der Morphinkrystalle an die Gefässwandung. — Liegt es daran den Gehalt an Unlöslichem, Harz, Kautschuck, Morphin und den übrigen Alkaloiden zu erforschen, so verfährt man wie folgt: In einem Mörser mit Ausguss rührt man 10 Gm. des Opiumpulvers mit wässriger Oxalsäurelösung (aus 3 Gm. Oxalsäure bereitet) zu einem Breie an. Nach Verlauf einer Stunde verdünnt man den Brei mit 100 CC. 90proc. Weingeist, filtrirt durch ein Filter, das mit Weingeist angefeuchtet ist und dessen oberster Rand während der Filtration mit Weingeist nass erhalten wird, und wäscht den Rückstand in einem (tarirten) Filter mit demselben Weingeist aus. Nachdem das Filtrat mit wenig Oxalsäurelösung stark sauer gemacht ist und man circa 30 CC. Wasser hinzugesetzt hat, verdampft man bis auf einen Rückstand von circa 30 CC. oder bis aller Weingeist verflüchtigt ist, nimmt diesen Rückstand nach dem völligen Erkalten mit circa 60 CC. kaltem Wasser auf, sondert nach Verlauf einer Stunde abgeschiedenes Fett, Harz, Kautschuk mittelst eines vorher genässten (tarirten) Filters, wäscht darin jene Substanzen ab, versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 10 Gm. kryst. Natroncarbonat in 40 CC. Wasser, stellt einen Tag bei Seite, giebt dann den Niederschlag in ein Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende aufhört eine Reaction auf Oxalsäure zu geben (A). Der Niederschlag enthält die Alkaloide des Opiums, und durch Behandeln mit Kalkhydrat können ihm das Morphin (und Pseudomorphin) entzogen und im Rückstande die übrigen Alkaloide bestimmt werden. Das obige Filtrat (A) enthält noch Spuren Morphin. Man dampft es auf ein halbes Volum ein, durchschüttelt es nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Aether und stellt es zwei Tage bei Seite, worauf sich sein Morphingehalt vollständig abgeschieden haben wird. Die vorstehende Methode der Untersuchung des Opiums lässt sich auf alle, auch auf die untersten Sorten anwenden.

Opiumreactionen. Eine wässrige Flüssigkeit, welche Opium, d. h. den Auszug aus einem Constantinopel- oder Smyrna-Opium enthält, selbst im sehr verdünntem Zustande, giebt mehrere Reactionen, welche in ihrer Gesammtheit die Gegenwart von Opium (oder einem Auszuge der Mohnfruchtkapseln) erkennen lassen. — 1) Jodirte Jodkaliumlösung erzeugt einen braunen starken Niederschlag. — 2) In der neutralen oder doch nur wenig essigsauren Lösung erzeugt Gerbsäure einen Niederschlag oder eine starke Trübung. Enthält die Opiumlösung Weingeist, so ist dieser vorher durch Abdampfen zu beseitigen. — 3) Kalibichromatlösung, 1—2 Tropfen, mit 10—20 Tropfen der wässrigen Opiumlösung gemischt, erzeugt einen gelben Niederschlag. — 4) Natronphosphomolybdänatlösung erzeugt einen grünlichgelben Niederschlag. Giebt man auf eine weisse Porcellanfläche 2—3 Tropfen der Opiumlösung, auch der stark verdünnten, und einen Tropfen des Natronphosphomolybdänats, so ist die gelbe Trübung oder Fällung leicht zu erkennen (auf Zusatz von Ammon findet eine Lösung mit grünlich blauer oder blauer Farbe statt). (Diese Farbenreaction erfolgt bei vielen anderen Alkaloidphosphomolybdänaten auch.) — 5) Verdünnte Eisenchloridlösung erzeugt im

Opiumauszuge eine blutrothe, beim Erhitzen bis zum Kochen, auch durch verdünnte Säuren und durch Goldchloridlösung nicht verschwindende Färbung (zum Untersch. von Rhodanwasserstoff). Diese Mekonsäurereaction wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man auf weisses glattes Schreibpapier mit dem Bleistift einige groschengrosse Kreise beschreibt, die Kreise mit dem fraglichen Opiumauszuge (welcher nicht oxalsauer sein darf) mittelst eines Glasstabes benetzt und trocknen lässt. Taucht man nun einen Glasstab in eine verdünnte Eisenchloridlösung (1 Eisenchloridfl. von 1,48 spec. Gew. und 5—6 Wasser) und bereibt damit den Fleck, so findet eine blutrothe Färbung statt, welche jedoch nicht die Intensität hat wie diejenige aus der Einwirkung des Eisenchlorids auf Rhodankalium oder eine andere Rhodanverbindung, welche auch, nachdem der blutrothe Fleck getrocknet ist, mit 12,5proc. Salzsäure betupft, entfärbt, aber von dünner Goldchloridlösung nicht zerstört wird. Durch dieselbe Salzsäure wird der blutrothe Fleck der Rhodanverbindung nicht entfärbt, durch die Goldchloridlösung aber entfärbt. — 6) Einige CC. von 35—45proc. Salpetersäure mit einigen Tropfen der Opiumlösung gemischt färben sich gelbroth. Man kann auch hier Tropfen des Opiumauszuges auf weissem Schreibpapier abtrocknen lassen und die trocknen Stellen mittelst eines Glasstabes mit der conc. Salpetersäure bestreichen. Die nassen Striche macht man hier, wie auch in der vorigen Probe über den Opiumfleck hinweg bis auf das Papier, um zugleich das Verhalten des Papiers gegen das Reagens zu erforschen und mit dem Verhalten gegen den Opiumfleck zu vergleichen. — 7) Der sichere Nachweis des Opiums ist die Bestimmung der Mekonsäure*) und dann des Morphins (welche beiden Stoffe übrigens in den bei uns gesammelten Samenkapseln des Mohns auch vertreten sind, jedoch als wesentliche Bestandtheile des Opiums angesehen werden müssen). Werden Mekonsäure und Morphin in derselben Flüssigkeit nachgewiesen, so ist die Gegenwart des Opiums oder der Mohnkapseln mit aller Gewissheit zu behaupten.

Der Auszug der Substanz geschieht mit Wasser, welches mit nur wenig Essigsäure schwach sauer gemacht ist, und man filtrirt (Filtrat A). Wäre die Substanz schleimreich, so extrahirt man mit 80proc. Weingeist, welcher schwach essigsauer gemacht ist. Den weingeistigen Auszug dampft man auf ein geringes Volum bis zur Verdampfung des Weingeistes ein, nimmt den Rückstand mit essigsaurem Wasser auf und filtrirt (Filtrat A). Das Filtrat (A) wird mit Bleiessig und dann mit wenig Bleizuckerlösung im geringen Ueberschuss versetzt, der aus Bleimekonat bestehende Niederschlag in einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen (Filtrat B),

*) In Arzneigemischen kann man neben Mekonsäure, als Bestandtheil des Opiums, auch auf Rhoeadinsäure und Klatschrosensäure, farbige Säuren der Petalen des *Papaver Rhoeas*, stossen. Bleirhoeadinat ist in Wasser nicht löslich, dagegen des Bleisalz der Klatschrosensäure. Rhoeadinsäure färbt Wasser intensiv roth, die Klatschrosensäure nur rosenroth. Durch Alkalien wird die Lösung der einen oder der anderen Säure violett gefärbt. Beide Säuren sind unlöslich in Aether, worin Mekonsäure nicht unlöslich ist.

und nun im Filter mit etwas stark verdünnter Schwefelsäure (ein kleiner Ueberschuss schadet nicht) übergossen, so dass alles Bleioxyd in Sulfat verwandelt ist, das Filtrat aber anfangs einige Male auf das Filter zurückgegossen. (Filtrat C.) Von diesem Filtrat, welches Mekonsäure (und freie Schwefelsäure) enthält, versetzt man je kleine Mengen (circa 20—30 Tropfen) mit einigen Tropfen verd. Eisenchloridlösung, um die rothe Farbenreaction zu erzeugen; mehrere Tropfen des Filtrats setzt man auf weisse Porcellanflächen und betupft sie daselbst mit verdünnter Eisenchloridlösung. (Enthält das Filtrat zuviel freie Schwefelsäure, so neutralisirt man es vorher zur Hälfte mit Natroncarbonat). Von diesem mekonsäurehaltigen Filtrat lassen sich noch verschiedene Reactionen vornehmen und zwar a) besonders die von *Liebig* angegebene. Man versetzt 5—8 CC. des Filtrats mit mehreren Tropfen Silbernitratlösung und 20—30 Tropfen 25procentiger Salpetersäure und kocht in einem weiten Reagircylinder mehrere Minuten. Unter Kohlensäureentwickelung und Oxalsäurebildung entsteht Cyansilber, welches sich in der Ruhe in der mit einigen CC. Wasser verdünnten Flüssigkeit käsig flockig abscheidet. Vor der Probe hat man sich zu überzeugen, dass auf Zusatz von Silbersalz und Salpetersäure überhaupt kein käsiger Niederschlag sich einstellt, welcher bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht ausbleiben würde. — b) Etwas von der mekonsäurehaltigen Flüssigkeit wird mit Kali alkalisch gemacht und mit kalischer Kupferlösung aufgekocht. Es tritt gewöhnlich keine Reduction zu Kupferoxydul ein. — 8) Das Filtrat (B) vom Bleimekonat enthält die Opiumbasen und überschüssigen Bleizucker. Man versetzt es mit einem kleinen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und filtrirt (Filtrat D). Dieses Filtrat enthält nun die Opiumbasen nebst etwas freier Schwefelsäure, ist aber frei von Blei. Man vermischt es mit einem Ueberschuss Kalkhydrat, erwärmt, filtrirt und versetzt das Filtrat (E) bis zur stark sauren Reaction mit Oxalsäurelösung, lässt das Kalkoxalat mehrere Stunden hindurch absetzen, filtrirt (Filtrat F), dampft nöthigenfalls das Filtrat (F) auf ein geringeres Volum ein und versetzt es mit einem geringen Ueberschuss Aetzammon. Nach einem halben Tage schüttelt man die etwas erwärmte Flüssigkeit mit Amylalkohol 2—3 mal aus (jede Ausschüttelung erfordert ein abwechselndes Schütteln und Stehenlassen innerhalb einer Stunde). Der abgehobene Amylalkohol wird nun vorsichtig in einem kleinen Porcellankasserol abgedampft, zuletzt in der Wärme des Glycerinbades. Es hinterbleibt eine braune Substanz, welche erkaltet einige Male mit Chloroform betropft wird. Chloroform löst die braune Substanz und an der Gefässwandung bleibt das Morphin hängen, von welchem man die braune Chloroformlösung in ein anderes Porcellanschälchen abgiesst, um sie hier abdunsten zu lassen und den Rückstand auf Narkotin etc. weiter zu untersuchen (Narkotin wird von 5proc. Essigsäure nicht gelöst). Es ist zweckmässiger die amylalkoholische Lösung in 3—4 kleinen Porcellanschälchen allmählich abdunsten zu lassen und die davon bleibenden Rückstände mit Chloroform behutsam zu behandeln und abzuspülen, um dann auf die bleibenden Morphinreste die *Fröhde*'sche, *Husemann*'sche etc. Reaction abgesondert vornehmen zu können. Es ist dies eine gebotene Vorsicht, wo man es mit nur unbedeutenden Mengen Opium zu thun hat. Ist das

Material in reichlicher Menge vorhanden, so kann man allerdings von der mit Ammon versetzten Morphinlösung über conc. Schwefelsäure das überschüssige Ammon abdampfen und das Morphin sich abscheiden lassen, um letzteres in erwärmtem Amylalkohol zu lösen und dann wie vorhin in 3—4 Schälchen zu sammeln. — 9) Aus dem Kalkrückstande (unter 8) von welchem man das Filtrat E absonderte, extrahirt man mit heissem Weingeist die anderen Alkaloide, bringt den weingeistigen Auszug im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit verd. Salzsäure auf und fällt mit Natronbicarbonat das Narkotin, um damit die nöthigen Reactionen vorzunehmen. — 10) Als eine Nebenreaction auf Opium ist zu erwähnen, dass die nicht angesäuerte oder einen Ueberschuss Aetzammon enthaltende Opiumflüssigkeit mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt und gekocht reducirtes Silber abscheidet. — Hieran schliesst sich — 11) dass das wässrige Opiumdestillat mit Silbernitrat sich opalisirend trübt und beim Aufkochen reducirtes Silber abscheidet.

Vergiftung mit Opium. Opiumvergiftungen sind nicht selten und in Ländern, wo der Opiumverkauf frei betrieben wird, sogar etwas gewöhnliches. Bei kleinen Kindern im Alter bis zu 1 Jahr wirkt Opium bedeutend energischer als bei Erwachsenen, so dass schon sehr geringe Dosen (0,01 Gm.) tödtend wirken. Letale Dosen für Erwachsene sind 0,25—0,75 Gm., jedoch werden z. B. bei Delirium tremens und Tetanus traumaticus noch stärkere Dosen vertragen. Opiophagen können oft 4—5mal so grosse Dosen ohne Nachtheil verschlucken. In Klystiren können schon 0,2 Gm. tödtlich wirken. Vergiftungen mit letalem Ausgange nach Anwendung von Opiumtinctur auf Wunden, nach Application von Opiumpflastern etc. sind bekannt geworden.

Die gebräuchlichsten Opium-haltigen Mittel sind *Dover*'sches Pulver, Elixir paregoricum, Opiumtinctur, Laudanum Sydenhami, die meisten gemischten Choleratropfen, Theriak, Blackdrops, Coughdrops und eine Menge englischer Geheimmittel. Die Symptome der Opiumvergiftung gleichen denen bei der Vergiftung mit Morphin. Gewöhnlich besteht die erste Wirkung in grosser Erregung, welche in Erschlaffung übergeht und durch Krämpfe, Asphyxie und Apoplexie den Tod in 3—20 Stunden herbeiführt. Gegengift sind starker Kaffee, Gerbstoffe, kalte Begiessungen, starke Gaben Bittermandelwasser. — Der Leichenbefund bietet keine besonderen Merkmahle, vielleicht eine Hyperämie des Gehirns, blutstrotzende Lungen. Das Opiumgift kann häufig noch nach Monaten in den Leichnamen der damit Vergifteten nachgewiesen werden. Magen, Darm, Contenta, Leber, Harn, Faeces werden Morphin enthalten, die ersteren drei auch Mekonsäure. Im Blut dürfte die Nachweisung des Morphins eine sehr schwierige oder nie gelingende sein. Sie ist allerdings dann zu versuchen, wenn in den vorhin bemerkten Gegenständen keine Opiumbestandtheile nachweisbar waren. Der opiumhaltige Gegenstand oder die opiumhaltige, auf ein geringes Volum eingedampfte Flüssigkeit wird zuerst mit 90proc. Weingeist, welcher mit Essigsäure nur sehr schwach sauer gemacht ist und damit auch nöthigenfalls während der Digestion sauer erhalten wird, extrahirt, der Auszug

durch Destillation theilweise vom Weingeist befreit und, zur Extraktdicke eingedampft *), mit kaltem Wasser, das mit Essigsäure nur schwach (!) sauer gemacht ist, aufgenommen. Das Filtrat versetzt man, wenn es noch essigsauer ist, mit einem Ueberschuss Bleiessig, — wenn es nur schwach sauer ist, mit Bleizuckerlösung, — sammelt nach Verlauf einer Stunde den Niederschlag, welcher Bleimekonat enthält, fällt aus dem von diesem Niederschlage gesammelten Filtrat mit verd. Schwefelsäure das Bleioxyd, filtrirt nach 2—3 Stunden vom Bleisulfat ab, und giebt zu dem nunmehrig gewonnenen Filtrat Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction oder im geringen Ueberschuss. Nach einigem Erwärmen wird filtrirt und aus dem Filtrat, welches die Verbindung von Morphin mit Kalkhydrat enthält, die Kalkerde durch Oxalsäure in dem Maasse ausgefällt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Nach mehreren Stunden wird filtrirt und das Filtrat, welches Morphinoxalat enthält, mit Ammon versetzt und über conc. Schwefelsäure zwei Tage bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit ist das überschüssige Ammon freiwillig abgedunstet und alles gegenwärtige Morphin abgeschieden. Man kann es auch, was zu empfehlen ist, durch Ausschütteln mit Amylalkohol aus der ammoniakalischen Flüssigkeit sammeln und damit, wie Seite 180 erwähnt ist, verfahren. Das Bleimekonat wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt und, wie oben erwähnt ist, behufs der Reactionen auf Mekonsäure weiter behandelt. In dem oben im Filter gesammelten und ausgewaschenen Kalkrückstand, von welchem die Morphin-Kalkerdelösung abfiltrirt war, lassen sich durch heissen Weingeist die übrigen Opiumalkaloide ausziehen. Diesen weingeistigen Auszug dampft man zur Trockne ein und prüft ihn in Oxalsäure gelöst auf seine alkaloidische Beschaffenheit mit jodirter Jodkaliumlösung, Natronphosphomolybdänat, etc. Die Erlangung der starken Reaction auf Mekonsäure und auf Morphin bedingt die Erkennung des Opiums. Die Mekonsäurereactionen bieten keine Schwierigkeiten, wohl aber die Morphinreactionen, wenn das Material eben von sehr minutiöser Quantität ist. Vor allen Dingen ist die Oxalatlösung mit jodirter Jodkaliumlösung, Natronphosphomolybdänat etc. zu prüfen, ob sie überhaupt ein Alkaloid (Morphin) enthält. Wenige Tropfen auf weisse Porcellanflächen mit Hilfe eines Glasstabes aufgetragen reichen zur Erzeugung der Reactionen dieser Art hin. Als Corpus delicti reservirt man etwas der Mekonsäurelösung und zwei Porcellanschälchen mit dem Morphin (aus der amylalkoholischen Lösung), um vor dem Richter die Reactionen mit Eisenchlorid, *Fröhde*'s Reagens (frisch bereitetem) und *Husemann*'s Reagens zu wiederholen.

Mohnfruchtkapseln, Mohnköpfe (*Capita Papaveris*), die kurz vor der Reife gesammelten, getrockneten und von den Samen befreiten

*) Einen kleinen Theil dieses Rückstandes löst man in kaltem Wasser, filtrirt, dampft das Filtrat im Glycerinbade zur Trockne ein (so dass alle Essigsäure verdampft ist), nimmt den Rückstand mit Wasser auf und macht damit die Reactionen auf Opium.



Früchte des Mohns (*Papaver somniferum*). Sie werden im Aufguss als Schlafmittel für Kinder angewendet, und concentrirte Aufgüsse wirken auf Kinder unter einem Jahre wie das Opium giftig. Die durch heisses Wasser aus diesen Fruchtkapseln ausziehbaren Stoffe sind auch diejenigen des Opiums, besonders Mekonsäure, Morphin (circa 0,07 Proc.) und Narkotin, zu welchen noch nach *Dechamps* das Alkaloid Papaverosin*) und das nicht alkaloïdische Papaverin hinzutritt. Der Gehalt der Kapseln an Alkaloïden ist an und für sich ein äusserst geringer und ein sehr verschiedener. In den Kapseln, welche zur Zeit ihrer Reife gesammelt sind, trifft man die Alkaloïde kaum in kleinen Spuren an; in den unreifen Kapseln dagegen ist Morphin häufig in einer solchen Menge enthalten, dass es aus circa 10 Gm. der trocknen Kapseln durch mehrere Reactionen festgestellt werden kann. Der Modus der Untersuchung richtet sich zunächst auf Nachweis der Mekonsäure und der Alkaloide des Opiums im Allgemeinen, besonders aber des Morphins, und wenn es sein kann, auch des Papaverosins. Man zieht die Substanz, das Pulver, die eingetrocknete Flüssigkeit mit 80proc. Weingeist, welcher schwach essigsauer gemacht ist, aus, bringt den Auszug zur Extraktdicke, nimmt das Extrakt mit kaltem Wasser, welches mit wenig Essigsäure sauer gemacht ist, auf und fällt mit Bleiacetat aus, um aus dem Bleimekonat in der Weise, wie unter Opium (S. 179 u. 180) erwähnt ist, die Mekonsäure abzuscheiden. Die vom Bleiniederschlage befreite Flüssigkeit wird durch vorsichtigen Zusatz von verd. Schwefelsäure vom Blei befreit, dann mit Kali alkalisch gemacht und mit Amylalkohol ausgeschüttelt etc., also wie beim Opium verfahren, um Morphin und Narkotin nachzuweisen. Ist Material zur Untersuchung genug vorhanden, so ist Papaverosin in der Weise nachzuweisen, dass man die Substanz mit heissem Wasser extrahirt, dann wieder trocknet und nun mit 60proc. Weingeist digerirt und erschöpft, den weingeistigen Auszug zur Syrupdicke eindampft, mit Aether behandelt, den Aetherauszug eintrocknet, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, mit Magnesia versetzt, eintrocknet und dann mit Weingeist extrahirt, welcher nur das Papaverosin enthält. Die unter Opium erwähnten Reactionen sind sämmtlich bei einem Auszuge der Fruchtkapseln des Mohns anwendbar (vergl. S. 178.) Zur Unterscheidung einer Vergiftung mit Opium oder Mohnkapseln müssen auch Recherchen ausserhalb und innerhalb der Leiche stattfinden, um Rudimente von Mohnkapseln und einigen Mohnsamen, welche die Mohnkapseln immer begleiten, aufzufinden.

---

*) Papaverosin krystallisirt in farblosen prismatischen Krystallen, ist fast ohne Geschmack und ohne Geruch, von schwacher alkalischer Reaction, kaum löslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, Amylalkohol, Chloroform, Benzin. Seine salzsaure Verbindung ist gummiartig. Von conc. Schwefelsäure wird es mit violetter, in der Wärme in Roth übergehender Farbe, auf Zusatz von Salpetersäure mit orangerother Farbe gelöst. Jodirte Jodkaliumlösung fällt es gelb, Phosphomolybdänat und Kaliumquecksilberjodid weiss, Platinchlorid weisslich, Kalibichromat gelb. Aus seiner sauren Lösung scheidet es durch Ammon weiss und amorph aus, wird aber krystallinisch.



Aconitin, $C^{60}H^{47}NO^{14}$ (*Aconitinum*), ist ein in *Aconitum Napellus* *) L., *A. Stoerkianum Reichb.*, *A. variegatum* L., *A. paniculatum* L., *A. Anthora* L. vorkommendes Alkaloïd. Wie es scheint, ist das völlig reine Aconitin wenig gekannt und das bisher dargestellte ein Gemisch von Aconitin mit anderen Alkaloiden. Nach *Hübschmann* bildet das Aconitin ein weisses, amorphes, körniges Pulver von sehr bitterem und wenig oder kaum brennendem Geschmack, welches unter kochendem Wasser zu einer knetbaren Masse erweicht und beim Erkalten zu einer spröden Masse erhärtet. Es ist im Wasser kaum löslich, löslich in 5 Th. Weingeist, 2 Th. Aether, 2,5 Th. Chloroform, auch löslich in Benzol und in Amylalkohol, unlöslich in Petroleumäther. Diese Lösungen hinterlassen das Aconitin beim Abdampfen als eine farblose glänzende Masse. Beim Erhitzen verbrennt es ohne Rückstand. — Seine Salze sind neutral, jedoch meist nicht krystallisirbar.

Reactionen auf Aconitin. Jodjodkalium erzeugt in wässriger Aconitinsalzlösung einen rothbraunen, — Phosphomolybdänsäure einen hellgelben flockigen, — Kalibichromat in verdünnten Lösungen keinen, — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid einen weissen amorphen, — Goldchlorid einen citronengelben, — Quecksilberchlorid einen weissen käsigen, später krystallinisch werdenden, — Platinchlorid keinen, — Pikrinsäure in verdünnten Lösungen keinen, in concentrirten Lösungen einen hellgelben, — Gerbsäure in neutralen Lösungen einen grauweissen, in schwach sauren keinen, jedoch auf Zusatz einer grösseren Menge Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure oder in solchen stark sauren Lösungen einen starken weissen flockigen (in Essigsäure löslichen) Niederschlag (Veratrin und Physostigmin verhalten sich ähnlich). — Conc. Schwefelsäure löst das Aconitin mit gelblichbrauner sehr langsam durch Rothbraun in Violett übergehender Farbe. Nach einem Tage ist die Lösung fast farblos. — Conc. Salpetersäure löst mit hellgelber Farbe. — Aetzalkali, Ammon und die Alkalimonocarbonate fällen das Aconitin aus seinen Salzlösungen, durch einen Ammonüberschuss wird der Niederschlag wieder gelöst. Alkalibicarbonate fällen nicht. — Aus alkalischer Flüssigkeit sammelt man das Aconitin durch Ausschütteln mit Chloroform oder besser mit Benzin.

Von den vorstehenden Reactionen ist die mit Gerbsäure neben einem Ueberschuss von Mineralsäuren eine charakteristische, denn die Tannate vieler anderer Alkaloide werden durch einen Ueberschuss verdünnter starker Säuren gewöhnlich gelöst. Etwas schwierig ist folgende charakteristische Reaction mit Aconitin zu erlangen. Löst man (nach *Herbst*) das Aconitin in Phosphorsäure und dampft die Lösung im Sandbade in

---

*) Im *Aconitum Napellus* fanden ausser Aconitin *Hübschmann* ein Alkaloid, welches er Acolyctin nannte', *T.* u. *H. Smith* ein Alkaloid, welches sie Aconellin nannten. Letzteres hält *Jelletet* für identisch mit Narcotin. Im *Aconitum Lycoctonum* L. wurde von *Hübschmann* kein Aconitin, dagegen ein Alkaloid gefunden, welches den Namen Lycoctonin erhalten hat.

einem Porcellanschälchen langsam (zwischen 80—95°) ab, so färbt sich die bis auf einen gewissen Concentrationsgrad gekommene Flüssigkeit violett (Delphinin und Digitalin verhalten sich ähnlich).

Vergiftungen mit Aconitin sind noch nicht beobachtet worden. Die in dieser Beziehung ausgeführten Experimente beziehen sich auf drei verschiedene, als Aconitin im Handel vorkommende Präparate, das deutsche, französische und englische Aconitin. In starker Dosis erfolgt der Tod oft plötzlich oder nach vorhergehenden Convulsionen in wenigen Stunden. Die Vergiftungsdose mit Aconitin liegt noch unterhalb 0,05 Gm. Eine Pupillenerweiterung soll (nach *Pelikan*) nicht zu den Symptomen einer Aconitinvergiftung gehören.

Aconitin des Handels. Es werden drei Arten Aconitin unterschieden, deutsches, englisches, französiches, welche in physiologischer, chemischer und physikalischer Beziehung nicht ganz übereinstimmen. In Deutschland bereitet man es aus den Knollen von wildwachsendem *Aconitum Napellus*, in England aus den Knollen des auf dem Himalayagebirge Asiens wachsenden *Aconitum ferox*, in Frankreich aus den oberirdischen Theilen der Aconitpflanze. — Das englische ist von *Flückiger* mit Nepalin, von *Hübschmann* Pseudoäconitin, von *Morson* Napellin benannt worden. Es bildet (aus der *Morson*'schen Fabrik bezogen) ein (oft schmutzig) weisses, feines, dem Papier stark anhaftendes Pulver, von brennendem, kaum bitterem Geschmack, ist in kochendem Wasser nicht schmelzend, unter Abscheidung brauner Flocken in 20 Th. kochendem Weingeist löslich und aus dieser Lösung beim Erkalten in farblosen Krystallen wieder abscheidend. Von siedendem Aether braucht es 100, vom Chloroform 230 Th. zur Lösung. Im Uebrigen wird es von conc. Schwefelsäure farblos gelöst und sättigt es die Säuren vollständig. Es is das giftigste Aconitalkaloid, da 0,01 Gm. desselben als Dosis letalis für einen Menschen anzunehmen ist. Deutsches und französisches Aconitin sind in Betreff ihrer toxischen Wirkung um mehr als das 10fache milder. Ein Theil französischen Aconitins geht aber auch über England nach Deutschland und die Englische Pharmakopöe lässt es aus den Knollen von *Aconitum Napellus* bereiten. *Flückiger* hat über diesen Gegenstand eingehende Untersuchungen gemacht und fasst die Resultate derselben wie folgt zusammen.

1) Das Aconitin findet sich in den Knollen der europäischen blaublühenden Aconite, besonders in *Aconitum Nepellus*. — 2) Ebenso in ähnlichen Arten des Himalaya, welche zum Theil den Namen *Bikh* führen. Unter denselben kommt auch *A. Napellus* vor. — 3) Nach *Hübschmann* fehlt das Aconitin in dem (gelbblühenden) *A. Lycoctonum*. — 4) Folgende Eigenschaften kommen dem Aconitin zu: Es erweicht in kochendem Wasser und ertheilt der Phosphorsäure, welche im Wasserbade so weit als möglich eingedampft ist und eine Temperatur von 80 bis 100° C. besitzt, eine violette, in der Kälte tagelang anhaltende Färbung. Die wässrige Auflösung des Aconitins schmeckt bitter, nicht scharf. Sie wird durch Platinchlorid nicht gefällt, wohl aber erzeugt Kaliumquecksilberjodid

darin einen reichlichen, nicht krystallisirbaren Niederschlag. Aconitin löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform und Weingeist, 5 Th. eines Weingeistes von nur 75 Volumprocenten Alkohol nehmen bei 15° C. schon 1 Theil Aconitin auf. Das Aconitin ist wasserfrei; es schmilzt erst gegen 120°, nicht schon bei 80°, klar. Es bildet ein Monochlorhydrat. Das Nitrat krystallisirt gut, die freie Base höchstens in ganz undeutlich ausgebildeten mikroskopischen Kryställchen. — 5) Alles Aconitin aus England, das ich zu prüfen Gelegenheit hatte, verhält sich wie unter 4) erwähnt, mit der Einschränkung, dass dem Aconitin von *Hopkin & Williams* nicht nur ein bitterer, sondern zugleich auch scharfer Geschmack zukommt. — 6) Es entspricht daher den thatsächlichen Verhältnissen nicht, ein „englisches Aconitin" zu unterscheiden. — 7) Es giebt einen von Aconitin völlig verschiedenen basischen Körper von unbestimmter Herkunft, der muthmasslich jedoch von Aconit-Knollen (Bikh) aus Nepal und andern Alpenländern am Himalaya stammt. — 8) Dieses Alkaloid ist mit dem Namen Pseudoaconitin bezeichnet worden. *Von Schroff*, dem wir die erste genauere Kunde zu danken haben, hatte es als „englisches oder *Morson*'sches Akonitin" bezeichnet. *Wiggers* wollte es Napellin genannt wissen, ich hatte es Nepalin getauft, *Ludwig* Acrakonitin. — Das Pseudaconitin erweicht nicht in kochendem Wasser, färbt sich bei 100° C. nicht in concentrirter Phosphorsäure, schmeckt brennend, nicht bitter. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, Chloroform und Weingeist, krystallisirt aber sehr leicht in grossen Prismen aus den bei Siedhitze gesättigten Lösungen in den genannten Flüssigkeiten. — 10) Das Napellin ist ein von Aconitin und Pseudaconitin verschiedenes Alkaloid. — 11) Das Lycoctonin ist ebenfalls ein selbständiges Alkaloid, vortrefflich gekennzeichnet durch das Verhalten seiner wässrigen Lösungen zu Bromwasser und Kaliumjodhydrargyrat. Ebenso auffallend ist die Schnelligkeit, mit welcher vorsichtig geschmolzenes Lycoctonin, nach dem völligen Erkalten, durch Befeuchtung mit Wasser wieder in Krystallform übergeführt wird.

Aconit, Sturmhut (*Aconitum Napellus* L.). Diese und die anderen Aconitarten, welche in den gebirgigen Gegenden Deutschlands wild wachsen, sind giftige Gewächse, dagegen scheinen sie, als Zierpflanzen in den Gärten cultivirt, einen bedeutenden Theil ihrer Giftigkeit einzubüssen. Die wildwachsenden blaublühenden Aconitarten liefern Arzneimittel, Aconitkraut (*Herba Aconiti*) und Aconitknollen (*Tubera Aconiti*), von welchen letztere sich besonders durch Giftigkeit auszeichnen, es ist jedoch in dem frischen Vegetabil das Aconitin nicht allein als das giftige Princip zu betrachten. Das Extrakt aus Knollen ist einerseits um das 4—5fache giftiger als das Extrakt aus dem Kraute, andererseits ist das Extrakt aus den Knollen von zweierlei Aconitingehalt, je nachdem die zum Extrakt verwendeten Knollen arm oder reich an Zucker sind, denn diese, zu verschiedenen Zeiten des Jahres gesammelt, geben durch wasserhaltigen Weingeist ausgezogen einmal 17,5 Proc., ein anderes Mal selbst 35 Proc. Extrakt aus, ohne dass im letzteren Falle der Alkaloidgehalt ein entsprechend grösserer

wäre; es wird also das Extrakt, der geringeren Ausbeute entsprechend, giftiger sein als das Extrakt im Falle der grösseren Ausbeute. Durchschnittlich kann der Aconitingehalt der Knollen zu 0,8 Proc. angenommen werden, aber es kommen auch kleine zuckerarme Knollen in den Handel, deren Aconitingehalt bis auf 1,25 Proc. steigt. Aus diesen Notizen geht hervor, dass das Extrakt in Betreff seines Aconitingehaltes von grosser Verschiedenheit sein kann. Dieselben Verhältnisse sind auch von Einfluss auf die aus den Knollen bereitete Tinktur. Eine Dosis toxica des Extraktes aus dem Kraute wird zu 0,4—0,8 Gm., aus den Knollen zu 0,1—0,25 Gm. anzunehmen sein. Medicinale Vergiftungen sind öfters vorgekommen, besonders durch Verwechselung des Extraktes aus dem Kraute mit dem Extrakt aus den Knollen*). Das Kraut ist statt anderer unschuldiger Kräuter angewendet worden und hat auf diese Weise zu Vergiftungen Anlass gegeben, oder man hat es statt Petersilie, Esdragon, Sellerie zur Bereitung von Speisen gebraucht. Die Wurzelknollen sind fälschlich für Radieschen oder Meerrettig gehalten und genossen worden und haben Vergiftungen mit letalem Ausgange zur Folge gehabt.

Vergiftungssymptome sind: eigenthümliches prickelndes Gefühl auf der Zunge, in der Mundhöhle und im Schlunde, Congestionen nach dem Kopf, kriebelnder Schmerz in der Schläfengegend, Ohrensausen, Speichelfluss, Ekel, Magenschmerz, Erbrechen, das Gefühl des Ameisenlaufens in den Fingerspitzen und Zehen, Verminderung der Hautwärme, zuweilen Taubheit und Pupillenerweiterung, Verlust des Sehvermögens und der Sprache, Zittern, beschwerliche Respiration, Verminderung der Pulsschläge, schwacher Puls, bleiche Gesichtsfarbe, kalter Schweiss, Angst, Delirien, gänzlicher Verfall der Kräfte, Convulsionen, Tod. Letzterer kann in 2—10 Stunden nach der Einführung des Aconitgiftes in den Magen eintreten. Der Leichenbefund bietet keine besonderen Kennzeichen der Vergiftung als eine venöse Hyperämie der Gehirnhäute, Lungen und anderer Organe.

Gegengifte sind Gerbstoffe, starker Kaffeeaufguss, jodhaltige Jodkaliumlösung. Untersuchungsobjecte sind Contenta des Magens und Darmtractus, Blut, blutreiche Organe, Harn. Das Aconitin lässt sich in Leichentheilen, welche mehrere Wochen gelegen haben, auffinden.

Der Nachweis fordert entweder die Erkennung der Theile der Aconitpflanze oder der Rudimente dieser Theile, welche als Gift dienten, oder die Sonderung des Aconitins und der Aconitinsäure. Die Aconitpflanze ist in allen ihren botanischen Theilen so hinreichend charakterisirt, dass man eine Verwechselung mit anderen Pflanzen für nicht möglich halten sollte. Selbst die Verwechselung der knolligen Wurzel mit der Meerrettigrübe ist auffallend, da auch hier wenig Aehnlichkeit besteht, denn die Wurzel des Meerrettigs ist cylindrisch, bedeutend lang, aussen braungelblich, zart geringelt und mit Querwarzen besetzt. Die Aconit-

*) Sogar in Folge eines Druckfehlers in der Dosenangabe in dem in Berlin erscheinenden medicinischen Kalender.

knollen sind aussen dunkelbraun, nur 5—8 Centim. lang, am oberen Ende 2—3,5 Centim. dick und der Geruch der durchschnittenen Knollen reizt nicht zu Thränen. Behufs des Nachweises des Aconitins extrahirt man das Untersuchungsobject mit Weingeist, welcher mit etwas Oxalsäure sauer gemacht ist, dampft den Auszug bis auf ein geringes Volum ein, nimmt den Verdampfungsrückstand mit kaltem Wasser, welches mit etwas Oxalsäure sauer gemacht ist, auf, filtrirt, bringt das Filtrat durch Abdampfen auf ein kleines Volum, vermischt mit Bleioxyd, trocknet ein und extrahirt den Rückstand mit Chloroform.

Dragendorff empfiehlt den gereinigten wässrigen sauren Auszug zuerst mit Petroleumäther auszuschütteln, diesen abzuheben, die wässrige Flüssigkeit dann mit Ammon alkalisch zu machen, nun schnell mit Benzin auszuschütteln, die Benzinlösung auf mehrere Uhrgläser*) zu vertheilen und die Rückstände darauf zu den verschiedenen Reactionen zu benutzen. Lässt es die Menge des gesammelten Alkaloids zu, so sind an Fröschen und kleinen Thieren Versuche zu machen. Wie *Dragendorff* berichtet, bewirkten 0,002 Gm. bei Fröschen innerhalb weniger Minuten Lähmung der hinteren Extremitäten.

Atropin (Daturin), $C^{34}H^{23}NO^{6}$, ist ein Alkaloid, welches in der *Atropa Belladonna* in grösster Menge vorkommt. Das früher mit Daturin bezeichnete Alkaloid in den Samen von *Datura Stramonium* ist (nach *v. Planta*) identisch mit Atropin. Es scheint auch in anderen *Datura*-Arten vorzukommen. — Das Atropin bildet geruchlose und farblose seidenglänzende nadelförmige Krystalle oder weisse amorphe Massen von unangenehmem, jedoch nicht intensiv bitterem, aber lange anhaltendem Geschmack und stark alkalischer Reaction, löslich in 300 Th. kaltem, 60 Th. kochendheissem Wasser, 2 Th. Weingeist, 3 Th. Amylalkohol, 3—4 Th. Chloroform, 30 Th. Aether, 50 Th. Benzol. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es anfangs (bei 90°), sublimirt oder verflüchtigt sich zum Theil (bei 140°), bläht sich stärker erhitzt auf und verbrennt endlich mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden, durch starkes Glühen gänzlich verschwindenden Kohle. Beim Kochen wässriger Atropinlösungen verdampft ein geringer Theil des Alkaloids mit den Wasserdämpfen. Lange an der Luft oder unter Wasser liegend soll das Atropin seine Krystallisationsfähigkeit verlieren, gelblich werden, sogar einen unangenehmen Geruch annehmen.

Die Atropinsalze krystallisiren nur bei völliger Abwesenheit von Wasser und sind neutral. Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser und in Weingeist löslich, unlöslich in Aether.

Reactionen auf Atropin. — Jod-Jodkalium erzeugt einen gelblichen, in dünnen Lösungen einen röthlich braunen, — (Jodkalium

*) Es ist sehr unpraktisch, Benzin oder Petroleumäther auf Uhrgläsern abzudunsten, weil diese Flüssigkeiten an der Glaswand weiter und über den Rand des Schälchens wegsteigen. Hier sind stets Gläser mit senkrechter Wandung anzuwenden.

jedoch keinen), — Phosphomolybdänsäure einen hellgelben, flockigen Niederschlag. Auf Zusatz eines Ammonüberschusses wird die Flüssigkeit wieder klar und farblos. — Kalibichromat erzeugt anfangs keinen, in nicht zu verdünnter Lösung einen erst später entstehenden, — Kaliumquecksilberjodid einen käsigen weissen, — Kaliumcadmiumjodid einen ähnlichen, — Goldchlorid einen citronengelben, — Quecksilberchlorid einen weissen, allmählich sich vermehrenden, — (Rhodankalium keinen), — Platinchlorid nur in concentrirten Lösungen einen weisslich gelben, harzähnlich zusammenballenden, — Pikrinsäure erzeugt in der verdünnten schwefelsauren Lösung des reinen Atropins keinen, in concentrirter Lösung allmählig einen gelben krystallinischen Niederschlag. — Gerbsäure erzeugt eine Fällung nur in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen, nicht in sauren Lösungen, auch nicht auf Zusatz eines grossen Säureüberschusses. Hier muss man in der Weise verfahren, wie unter den „Alkaloiden im Allgemeinen" angegeben ist. — Conc. Schwefelsäure löst das Atropin ohne Färbung und diese Lösung bleibt auch ungefähr auf Zusatz einiger Tropfen 25proc. Salpetersäure, und giebt keine besondere Farbenreaction bei Berührung mit einem Tropfen Kalibichloratlösung. — Aetzalkali, Ammon und die einfachen Carbonate der fixen Alkalien fällen nur aus concentrirten Lösungen der Atropinsalze Atropin in pulvriger Form, welches allmählich krystallinisch wird, bei einem Ueberschuss des Fällungsmittels aber wieder in Lösung übergeht. — Ammoncarbonat, Alkalibicarbonate bewirken keine Abscheidung.

Besondere Reactionen, durch den Geruch zu erkennen, sind: Erwärmen mit conc. Schwefelsäure, wobei sich der Geruch nach Orangenblüthen entwickeln soll (*Gulielmo*); Erhitzen einiger Tropfen conc. Schwefelsäure mit einem Körnchen Kalibichromat oder Ammonmolybdänat, Zusatz von etwas Atropin und Zugabe von 2—3 Tropfen Wasser. Es soll sich hierbei der Geruch von Bittermandelöl oder der *Spiraea Ulmaria* entwickeln (*Pfeiffer Herbst*). — Eine characteristische Reaction ist die längere Zeit andauernde Erweiterung der Pupille, wenn man ein Tröpfchen der selbst sehr verdünnten Lösung auf die Bindehaut des Auges applicirt. Erfolgt diese Reaction nicht, so ist auch Atropin mit Sicherheit als abwesend anzunehmen. (Hyoscyamin hat eine ähnliche Wirkung).

Atropin ist ein leicht zersetzbares Alkaloid. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure, beim Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösung, durch längere Einwirkung rauchender Salzsäure wird es zersetzt. Im letzteren Falle spaltet es sich z. B. in Tropin ($C^{16}H^{15}NO^{2}$) und in Tropasäure ($C^{18}H^{10}O^{6}$).

Das Atropin wird aus wässriger alkalischer Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform, Aether, Amylalkohol, Benzin aufgenommen. Die Anwendung von Amylalkohol ist nicht zu empfehlen, indem beim Eindampfen der Amylalkohollösung auch stets etwas Atropin abdunstet. Die Ausschüttelung mit Benzin geschieht mit erwärmter Flüssigkeit, weil Benzin das gelöste Alkaloid leicht fallen lässt. Diesen Lösungen kann

das Atropin durch Schütteln mit verdünnten Säuren entzogen werden (*Dragendorff*).

Trotz der Neigung des Atropins zur Entmischung hält es sich dennoch längere Zeit in Leichentheilen, so dass der Nachweis noch viele Wochen nach dem Tode möglich wurde.

Vergiftung. Atropin ist ein heftiges narkotisches Gift, von welchem 0,05—0,2 Gm. innerlich, oder ein Fünftel soviel endermatisch applicirt bei Menschen eine letale Vergiftung verursachen. (Kaninchen erfreuen sich einer besonderen Immunität vor den Wirkungen des Atropins, insofern sie durch Dosen, welche einen Menschen tödten, wenig belästigt werden). Die Vergiftungssymptome entwickeln sich schon nach 5 bis 10 Minuten und äussern sich durch fieberhafte Aufregung, Röthe des Gesichts, funkelnde Augen mit herabhängenden Lidern, injicirte Conjunctive, vorstehende, glotzende Augäpfel, starke Erweiterung und Unempfindlichkeit der Pupille, gestörtes Sehvermögen, trockne, dann schweissbedeckte Haut, lähmungsartige Schwäche des Sphinctérs des Afters und unwillkührlicher Kothabgang, Brechneigung, Trieb zu fortwährender Bewegung der Glieder, Trockenheit im Schlunde, Durst, Schlingbeschwerden, beschwerliches Sprechen, Deliriren, Visionen, oft Lachlust, Aufhören des Hör- und Tastvermögens, Respiration und Puls sehr beschleunigt. Der Tod erfolgt in 6—24 Stunden unter Sopor und Coma meist apoplectisch. Als Gegengift sind Opium, Morphin, Calabarbohnenextrakt, starker Kaffee, Wein mit Erfolg angewendet worden. — Der Leichenbefund ergiebt Hyperämie des Gehirns, flüssiges Blut, erweiterte Pupillen, Schleimanhäufung im Magen, der Speiseröhre und den Respirationswegen, blutreiche Lungen. — Magen, Contenta, Blut, Nieren, Harn sind Untersuchungsobjecte. Man extrahirt mit 80—90proc. Weingeist, der mit wenig Phosphorsäure sauer gemacht ist, dunstet den Auszug bei gelinder Wärme ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Benzol, dann, nachdem es mit Natroncarbonat alkalisch gemacht ist, mit Chloroform aus. Die Chloroformflüssigkeit hinterlässt beim Abdunsten das Alkaloid, welches mit Wasser, das schwach essigsauer gemacht ist, aufgenommen und zu der entsprechenden Reaction verwendet wird.

Die Wirkung auf die Pupille (einer Katze) ist vorzugsweise zu erforschen. (Hyoscyamin wirkt ähnlich, unterscheidet sich aber durch die Fällbarkeit durch Pikrinsäure).

Atropin und Atropinsalze des Handels. Im Handel unterscheidet man ein deutsches und englisches Präparat. Mit dem letzteren hat man die ersten therapeutischen Versuche ausgeführt und das zuerst in den Handel gebrachte, in Deutschland fabricirte Atropin mag allerdings nicht von der genügenden Beschaffenheit und Reinheit gewesen sein und sich in seiner Heilwirkung von dem englischen etwas abweichend gezeigt haben, jetzt jedoch beweist sich das deutsche Präparat ebenso vorzüglich wie das englische*); andererseits kommt englisches und deutsches Atropinsulfat oft

*) Ein bedeutender Droguist Berlins verabfolgte stets englisches Atropin, wenn



blau- und violettfleckig vor, ohne jedoch in seinem chemischen Verhalten gegen Reagentien von dem weissen Atropinsulfat wesentlich abzuweichen.

Das reine Atropin des Handels bildet farblose, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle oder häufiger weisse krystallinische, scheinbar amorphe, krümliche Massen, im Uebrigen mit den Eigenschaften, wie sie oben unter Atropin angegeben sind. — Das am meisten gebrauchte Salz ist Atropinsulfat, $C^{34}H^{23}NO^{6},HO,SO^{3}$, (*Atropinum sulfuricum*), welches nur aus völlig wasserfreiem Weingeist in deutlichen seidenglänzenden nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Gewöhnlich kommt es als ein trocknes, weisses krystallinisches Pulver oder eben solche krümliche Massen in den Handel. Es theilt die chemischen Eigenschaften des reinen Atropins. Seine Reinheit ergiebt sich daraus, dass es auf Platinblech vollständig verkohlt und die Kohle ohne Rückstand verbrennlich ist, es sich in conc. Schwefelsäure farblos löst, in Chloroform unlöslich ist und seine wässrige Lösung weder durch Kalibichromat, noch durch Rhodankalium, noch durch Ammonoxalat getrübt oder gefällt wird. Das bläulich oder violett-fleckige Atropinsulfat unterscheidet sich vom reinen Salze dadurch, dass sich seine mit Silbernitrat versetzte Lösung beim Kochen in Folge geringer Silberreduction bräunt und auch seine Lösung, mit kalischer Kupferlösung gekocht und bei Seite gestellt, Kupferoxydul abscheidet. Demnach scheint dieses gefärbte Atropinsalz einen glykosidischen Körper zu enthalten, der nun einmal nicht zum Atropin gehört. Ein solches Atropinsalz ist jedenfalls als Medicament nicht verwendbar. Das sogenannte englische Atropin giebt in seiner verdünnten schwefelsauren Lösung mit Pikrinsäure keine Fällung. — Das Atropinvalerianat, $C^{34}H^{23}NO^{6},C^{10}H^{10}O^{4}+HO$, (*Atropinum valerianicum*) bildet neutrale farblose oder gelblichweisse Krystalle oder krystallinische Conglomerate, welche an der Luft leicht feucht werden, schon in einer Wärme von 32⁰ schmelzen, nach Baldriansäure riechen und in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Im Allgemeinen zeigt dieses Salz die chemischen Eigenschaften des Atropins und der Valeriansäure.

Tollkirsche, Belladonna (*Atropa Belladonna* L.) und **Stechapfel** (*Datura Stramonium*) sind zwei bei uns in Deutschland heimische Gewächse, von welchen Theile als Medicament benutzt werden, aber auch schon oft unfreiwillige Vergiftungen veranlasst haben. Besonders ist der Genuss der den Kirschen ähnlichen Früchte der Belladonna und der Samen des Stechapfels durch Kinder kein seltener. Vergiftungen mit der Belladonnawurzel, sowie mit dem Extrakt der Belladonna findet man auch registrirt. Wo bald ärztliche Hilfe eintrat, wurden die Vergifteten am Leben erhalten.

Vergiftungssymptome (Delirien, Mydriasis) durch Einreiben mit Salben,

---

dieses verlangt wurde, dennoch sendete man ihm dasselbe mit der Bemerkung zurück, dass es nach dem Verhalten als Medicament sich nicht als englisches Atropin erweise. Da nun der Droguist sich genöthigt sah, nur das deutsche Atropin an Stelle des englischen abzugeben, erfolgte nie eine Klage.

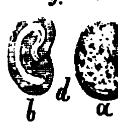


worin Belladonnaextrakt eingemischt war, so wie durch Application von Belladonnapflaster, sind zuweilen beobachtet. Die Vergiftungssymptome sind hier dieselben wie sie vom Atropin angegeben sind. Gegengifte sind hier dieselben wie diejenigen des Atropins, nur in schwächerer Dosis (S. 190). Der Leichenbefund weicht von demjenigen nach Atropinvergiftung kaum ab, man hat jedoch eine schnelle Verwesung, Aufschwellen des Körpers, schwarzblaue Färbung einzelner Theile und Blutausfluss aus den Körperöffnungen beobachtet. — Nach *Schroff* entsprechen 0,05 Gm. Atropin 1,5 Gm. der trocknen Belladonnawurzel im Juli gesammelt, und 3,0 Gm. der im Herbst oder Frühjahr gesammelten Wurzel, 3,0 Gm. der trocknen Belladonnablätter. Dieselbe Atropinmenge entspricht 1,3 Gm. weingeistigem Belladennaextrakt Belladonnablätter im frischen Zustande und die Früchte enthalten durchschnittlich 0,18 Proc., die Samen 0,3 Proc., die frischen Wurzeln 0,005 Proc. Atropin. Frische Stechapfelsamen enthalten circa 0,2 Proc., Stechapfelblätter 0,06 Proc., frische Wurzeln 0,019 Proc.

Der Nachweis dieser giftigen Vegetabilien beruht hauptsächlich in der Constatirung gegenwärtigen Atropins, welche auf chemischem und physiologischem Wege geschehen muss (vergl. unter Atropin). Ausserdem ist die Aufsuchung und Erkennung der Rudimente der Stechapfelsamen, die Farbe der Belladonnafrucht und der Samen dieser Frucht in dem Erbrochenen, den Contentis, Faeces etc. geboten.

Die Daturasamen sind plattgedrückte, nierenförmige, 3 Mmet. lange, 2,5 Mmet. breite Samen, reif bedeckt mit einer kahlen schwarzen, schwarzbraunen oder bläulich schwarzen (unreif aber weisslichen) feingrubig punktirten und undeutlich netzgrubigen, matten Samendecke, welche einen weissen Eiweisskörper und einen langen cylindrischen Embryo einschliesst. Zerrieben haben diese Samen einen unangenehmen Geruch, der Geschmack ist ölig und mässig bitter. — Die Belladonnafrucht ist von der Grösse einer kleinen Kirsche, fleischig, rundlich, um ein Weniges plattgedrückt, unreif grün, dann röthlich, reif schwärzlich, von süsslich widrigem Geschmacke, zwei Fächer bildend, mit vielen sehr kleinen eirunden, netzgrubigen Samenkörnern.

Fig. Dat.



Daturasamen. 2½fache Vergr.

Der Farbstoff der Frucht ist dunkelpurpurfarben und wird durch Alkalien grün, durch Säuren roth. — Die Belladonnawurzel, welche selbst eine Dicke von 7 Cmetr, und eine Länge von mehr als 100 Cmetr. erreicht, hat aussen eine schmutzig gelblichbraune, zuweilen röthlichbraune Farbe, ist etwas gerunzelt, im frischen Zustande innen weisslich, weich und saftig, von widerlichem Geruche und süsslichem widerlichem, schwach adstringirendem Geschmack. Sie ist äusserst reich an Sätrkemehl und ihre Schnittfläche mit Jodwasser benetzt färbt sich daher blauviolett. Der wässrige Aufguss der Wurzel giebt mit Gerbsäure, Bleizucker etc. Fällungen. — Um das Atropin abzuscheiden, wird der Untersuchungsgegenstand mit Weingeist, welcher mit wenig Essigsäure oder besser Phosphorsäure sauer gemacht ist, extrahirt, der Auszug eingedampft, mit kaltem Wasser aufgenommen, nach einiger Zeit filtrirt, das Filtrat, wenn es zu stark gefärbt ist, mit etwas Bleiacetatlösung versetzt, nach einigem Stehen

vom Bleiniederschlage abfiltrirt, dieses Filtrat durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure vom Blei befreit und im sauren Zustande zuerst mit Aether ausgeschüttelt, dann nach Beseitigung der Aetherschicht alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt, welches das Atropin aufnimmt. Im Uebrigen vergl. unter Atropin S. 189.

Hyoscyamin ($C^{30}H^{23}NO^{6}$) ist ein giftiges Alkaloid, welches sich, wie es scheint, nur in *Hyoscyamus niger* und *albus*, und zwar vorwiegend in dem Samen dieser Bilsenkrautgewächse befindet. Frisches Kraut der blühenden Pflanze enthält circa 0,15 Proc., der frische Samen circa 0,25 Proc. Alkaloid. — Das Hyoscyamin bildet im reinen Zustande glänzende, nadelförmige, geruchlose, widerlich scharfschmeckende Krystalle*), dagegen ist es minder rein amorph, schwierig auszutrocknen und von widrigem tabaksähnlichem Geruch. In kaltem Wasser ist das reine Alkaloid schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, löslich in Weingeist, Aether Chloroform, Amylalkohol, Benzol. Beim gelinden Erwärmen schmilzt es und vorsichtig weiter erhitzt, verflüchtigt es sich oder sublimirt vollständig, im letzteren Falle setzt es sich in seidenglänzenden Nadeln an. Beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung verflüchtigt es sich zum Theil mit den Wasserdämpfen.

Die säurefreien Lösungen des Alkaloids zersetzen sich beim längeren Stehen an der Luft, indem sie sich bräunen. Dieser Vorgang verläuft bei Gegenwart von freien Alkalien schnell. Mit Barythydrat oder Aetzalkalien behandelt zerfällt es in Hyoscin und Hyoscinsäure (*Höhn*). — Mit den Säuren bildet es neutrale und meist gut krystallisirende Salzverbindungen.

Reactionen auf Hyoscyamin. — Jodjodkalium erzeugt einen kermesfarbenen, — Phosphomolybdänsäure einen gelblich weissen, — Kalibichromat in nicht zu verdünnter Lösung allmählig einen gelben, — Kaliumquecksilberjodid einen weissen, — Kaliumwismuthjodid einen orangefarbenen, — Goldchlorid einen gelblich weissen**), — Quecksilberchlorid (in neutraler Lösung) einen weissen, — Pikrinsäure in nicht zu verdünnter Lösung einen feinkörnigen gelben, — Gerbsäure (in neutraler Lösung) einen weisslichgelblichen flockigen Niederschlag. — Platinchlorid giebt weder in neutraler noch saurer verdünnter Lösung einen Niederschlag. In concentrirter Hyoscyaminlösung fallen spärliche bräunliche Flocken. — Aetzalkali, Ammon, Alkalicarbonat fällen das Hyoscyamin aus seinen Salzlösungen unvollständig. — Conc. Mineralsäuren geben damit keine charakteristische Reactionen. — Wie das Atropin bewirkt das ins Auge gebrachte Hyoscyamin Pupillenerweiterung (Mydriasis). — Die Reaction durch Phosphomolyb-

---

*) Nach *Thorey*'s Angabe krystallisirt Hyoscyamin aus der Chloroformlösung in rhombischen Tafeln, aus Benzol in feinen Nadeln; Amylalkohol und Aether hinterlassen es amorph.

**) *Sonnenschein* sagt: eine milchige gelbe Trübung.

dänsäure ist eine empfindliche, wird aber von denen durch Jodjodkalium und Gerbsäure um Vieles übertroffen. In verdünnten neutralen Lösungen des Hyoscyamins giebt Gerbsäure, wenn alle übrigen Reagentien resultatlos sind, noch einen reichlichen Niederschlag. Ist die Lösung sauer, so setzt man Gerbsäure hinzu und lässt nach und nach je einen Tropfen Aetzammon an der Glaswandung auf die Flüssigkeit niederfliessen, bis sich nach jedesmaligem Umschütteln eine bleibende Trübung oder Fällung einfindet.

Kaliumcadmiumjodid giebt nur in conc. Hyoscyaminlösungen einen Niederschlag, in verdünnten Lösungen nicht. Letztere Reaction divergirt mit der gleichnamigen auf Atropin. — Vergl. auch unter Bilsenkraut.

Hyoscyamin ist ein starkes Gift und es soll schon eine Dosis von 0,008 Gm. genügen, einen Menschen zu tödten.

Hyoscyamin haben die nordamerikanischen Aerzte ein Resinoid oder ein unreines Hyoscyamin genannt, welches sie in Gaben zu 0,002—0,005 Gm. als Sedativum und Hypnoticum anwenden. Es ist ein graubraunes Pulver mit einem tabakähnlichen Geruch und Geschmack. Es ist ein Gift und bewirkt auch Pupillenerweiterung.

Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*) liefert in seinen getrockneten Blättern und seinem Samen Arzneistoffe. Aus den frischen Blättern wird ein Extrakt gemacht.

Sein wesentlich giftiger Bestandtheil ist das Hyoscyamin. Die Samen werden zuweilen als Räuchermittel gegen Zahnweh angewendet. Das frische Kraut und die jungen Triebe der Pflanze haben dadurch, dass sie zu Salat und Gemüse verwendet wurden, Vergiftungen hervorgebracht, auch die Wurzel soll mit der Cichorien- und der Pastinakwurzel verwechselt worden sein. Die Dosis toxica von den Blättern ist ungefähr 15 Gm., von dem Extrakt daraus 2,0 Gm.; von den Samen 6 Gm., von dem Extrakt daraus 1 Gm. Für Schweine, Schaafe und Kühe soll Bilsenkraut kein Gift sein. Die Vergiftungssymptome nach grösseren Dosen verhalten sich (nach *Schroff*) wie diejenigen durch Belladonna: Delirien, bisweilen tobsüchtige Anfälle, Schlafsucht, selten Trismus oder Convulsionen, sardonisches Lachen, Lähmung, Apoplexie. Gegengifte sind Opium, starker Kaffee, Gerbstoffsubstanzen. Der Leichenbefund bietet ausser einem entzündlichen Zustand des Magens und des Blinddarmes, einem hyperämischen Zustand des Gehirns, der Lungen und einem flüssigen dunklen Blut, keine besonderen Kennzeichen.

In Betreff des Nachweises wird das Untersuchungsobject (Magen, Contenta, Nieren, Harn, Blut, das Pulver des Krautes oder Samens) mit Weingeist, welchem etwas Oxalsäure zugesetzt ist, ausgezogen, der Auszug zur Extraktdicke eingedampft, mit kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Bleiessig versetzt, wiederum filtrirt, aus dem Filtrat das etwa gelöst gebliebene Blei mit Schwefelsäure ausgefällt, und die vom Bleisulfat gesonderte Flüssigkeit theils zu Reactionen verwendet, theils über Schwefelsäure concentrirt, alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether oder Ben-

zol ausgeschüttelt. Es lässt sich auch das Verfahren, welches unter Belladonna angegeben ist, anwenden. Ein Versuch auf die pupillenerweiternde Wirkung darf nicht unterlassen werden. Die Unterscheidung von Belladonna und Atropin hat ihre Schwierigkeiten, und es sind daher möglichst Rudera des Giftes im Darmtractus, im Erbrochenen, in der Umgebung des Leichnams aufzusuchen. Die Hyoscyamussamen sind 1—1,5 Millim. lang, von graubräunlicher Farbe, nierenförmig, plattgedrückt, fein netzgrubig. Das Eiweiss des Samens umschliesst einen fast peripherischen Embryo. Die Samen sind getrocknet fast ohne Geruch, aber von widrig bitterem, scharfem Geschmack. Die die Samen einschliessende Kapsel ist von der Grösse einer Haselnuss, zweifächrig und deckelartig umschnitten oder aufspringend. Stengel und Blätter sind klebrigzottig behaart. Der Geruch ist eigenthümlich und unangenehm. Vergl. auch Alkaloide im Allgemeinen.

Fig. 20.



Bilsensamen. 4fach vergr.

Strychnin, $C^{44}H^{24}N^{2}O^{4}$ nach *Gerhardt* und *Will*, (*Strychninum*), ein sehr giftiges Alkaloid. (*Schützenberger* betrachtet das Strychnin als ein Gemisch von 3 Alkaloiden mit den Formeln $C^{40}H^{22}N^{2}O^{4}$ und $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$ und $C^{44}H^{22}N^{2}O^{4}$). Strychnin findet sich begleitet von Brucin, Igasurin etc. in verschiedenen Theilen der Strychnosgewächse, besonders in den Samen von *Strychnos Nux vomica* (den sogenannten Krähenaugen oder Brechnüssen), in den Ignatiusbohnen (den Samen von *Strychnos Ignatii*), der falschen Angosturarinde (Rinde von *Str. Nux vomica*), dem Schlangenholze (Wurzel von *Str. colubrina*), dem Borneo'schen Pfeilgifte *Upas tieute* (bereitet aus der Rinde von *Strychnos tieute*), etc. — Strychnin krystallisirt leicht und bildet farblose, rhombische Prismen, von äusserst bitterem Geschmack, löslich in 6500 Th. Wasser von mittlerer Temp., 2500 kochendem Wasser, 115 Th. 95proc., 125 Th. 90proc. Weingeist, 130 Th. kaltem und 15 Th. kochendem 75proc. Weingeist, 250 Th. kaltem und 25 Th. kochendem 50proc. Weingeist, sehr schwer löslich in absolutem Weingeist. Es ist ferner unlöslich in wasser- und weingeistfreiem Aether, löslich in 1800 Th. Aether von 0,725 spec. Gew., in 1200 Th. Aether von 0,750 spec. Gew. (Brucin ist in absolutem Aether nicht löslich), in 7 Th. Chloroform, 190 Th. kaltem Amylalkohol, 160 Th. Benzol, circa 350 Th. Petroleumäther. Fette und flüchtige Oele lösen das Strychnin in kleinen Mengen. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet es sich bei Abdunstung oder langsamer Verdampfung derselben in Krystallchen ab. — Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt das Strychnin anfangs weissliche Dämpfe, schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit und verbrennt endlich ohne Rückstand. — Vorsichtig erhitzt sublimirt ein Theil des Strychnins. — Das Strychnin ist eine starke Base und bildet gut krystallisirbare, mit farblosen Säuren farblose Salze, deren selbst verdünnte Lösungen sich durch einen äusserst bitteren Geschmack auszeichnen. Die Strychninsalze sind in Aether unlöslich. Das Nitrat ist in 90 Th. kaltem, in 70 Th. Wasser von mittlerer Temp., in 3 Th. kochendem Wasser, ferner in 70 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem 90proc. Weingeist löslich, un-

löslich in Aether. Sulfat und Chromat des Strychnins existiren als neutrale und saure Salze. Das Sulfat ist in 9 Th. kaltem, das Acetat und Hydrochlorat ebenso schon in wenig Wasser löslich. Das Hydrorhodanat ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich. — Freie Kohlensäure fördert nur die Lösung des Strychnins im Wasser, ein Strychnincarbonat ist jedoch nicht bekannt.

Reactionen auf Strychnin. Jodjodkalium erzeugt in den wässrigen Lösungen des Strychnins und der Strychninsalze einen kermesbraunen, — Jodkalium gleich oder nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen, — Phosphomolybdänsäure einen gelblichweissen Niederschlag und auf Zusatz eines Ammonüberschusses wird die Flüssigkeit klar und farblos. — Kalibichromat erzeugt in neutraler Lösung sofort, in saurer Lösung nach einiger Zeit einen krystallinischen, gelben, in verd. Essigsäure unlöslichen, in conc. Schwefelsäure mit vorübergehend blauer Farbe löslichen Niederschlag. — Ceroxyduloxyd*) einer Lösung der Strychnins in conc. Schwefelsäure zugesetzt, bewirkt eine gesättigt blaue Farbenreaction, welche allmählich in Violett, schliesslich in Kirschroth übergeht (*Sonnenschein*). — Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen dichten weissen, — Kaliumcadmiumjodid einen weissen flockigen, — Goldchlorid einen schmutzig gelben, amorphen, später krystallinisch werdenden, in verdünnten Säuren unlöslichen, — Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen, — Rhodankalium einen alsbald oder nach einiger Zeit entstehenden weissen, krystallinischen, — Ferridcyankalium einen grüngelben krystallinischen, Platinchlorid einen hellgelben, — Pikrinsäure in der schwefelsauren Lösung (selbst noch bei 0,00004 Gm. Strychnin) einen gelben, langsam krystallinisch werdenden, — Chlorwasser im Ueberschuss einen weissen amorphen, — Kalihyperchlorat einen weissen krystallinischen, — Gerbsäure in der salz- oder schwefelsauren Lösung, einen voluminösen weissen Niederschlag (noch 0,00003 Gm. Strychnin anzeigend). — Fixes Aetzalkali und Alkalicarbonat fällen das Strychnin zunächst in amorpher, dann bald krystallinisch werdender Form. — Die Alkalibicarbonate fällen nicht, jedoch beim Aufkochen scheidet Strychnin aus. — Ammon fällt das Strychnin, löst es aber, im Ueberschuss zugesetzt, theilweise oder ganz wieder auf, aus welcher Lösung jedoch nach längerem Stehen das Strychnin sich wieder abscheidet. — Conc. Schwelsäure löst das reine Strychnin farblos auf; — setzt man zu dieser Lösung, welche sich in einem Porcellanschälchen oder in einem Uhrglase mit weisser Unterlage befindet, wenig einer oxydirend wirkenden Substanz**), besonders aber mit Hilfe eines Glasstabes einen Tropfen Kalibichromatlösung oder ein stecknadel-

*) Frisch gefälltes Ceroxydulhydrat wird in Kalilauge suspendirt und unter Umrühren mit Chlorgas geschwängert, bis das weisse Oxydulhydrat in das braungelbe Oxyduloxyd verwandelt ist. Dieses bildet ausgewaschen und getrocknet ein hellgelbes Pulver.

**) Ferridcyankalium, Kalijodat, Kalichlorat, Manganhyperoxyd.

grosses Krystallstückchen des Bichromats und bewegt die Strychninlösung, so tritt eine zuerst blaue, dann allmählig durch Violett und Roth zuletzt in Grün übergehende Farbenreaction ein. (Vergl. auch Pikrotoxin).

Eine zu grosse Menge Kalibichromat kann diese Reaction ganz verhindern. Dieselbe Reaction lässt sich erzeugen, wenn man etwas des feuchten Niederschlages aus der Fällung der Strychninlösung mit Kalibichromat in conc. Schwefelsäure einträgt, oder wenn man das durch Verdampfen der Lösung in einem Schälchen gesammelte trockne Strychnin mit einer dünnen Kalibichromatlösung übergiesst, dies wiederum ablaufen lässt und dann das gelbgefärbte Strychnin mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure bedeckt, oder endlich wenn man den Strychninrückstand mit einigen Tropfen einer conc. Schwefelsäure benetzt, welche in 400 Th. 1 Th. Kalibichromat gelöst enthält. (Brucin, so wie eine grössere Menge Morphin beeinträchtigen diese Reaction, dagegen wird sie nicht gestört durch Chinin, Caffeïn, Veratrin, wenn diese Alkaloide das Strychninquantum nicht um ein 5—10-faches überwiegen). Mit dieser Reaction lässt sich noch weniger als 0,00001 Gm. Strychnin nachweisen. Gegenwärtiges Morphin, Brucin, Chinin, Zucker, viel Salzsäure, Salpetersäure etc. wirken störend auf die Reaction, verhindern sie auch wohl gänzlich. (Aehnliche Reactionen geben Anilin und Curarin, es tritt aber bei Anilin die blaue Färbung langsamer ein und nur beim Verdünnen mit Wasser, auch ist die Färbung andauernd. Die blaue Färbung bei Curarin ist weit andauernder als beim Strychnin, Curarin wird auch schon von conc. Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe gelöst. Der Niederschlag mit Kalibichromat ist amorph. Durch Ausschütteln mit Chloroform, Amylalkohol etc. kann der sauren oder alkalischen Flüssigkeit das Curarin nicht entzogen werden. — Wenn man den Pol einer galvanischen Batterie mit einer Platinplatte, auf welcher eine eingedampfte wässrige Lösung von ungefähr $^{1}/_{10000}$ Strychningehalt befindlich ist und die man dann mit etwas conc. Schwefelsäure befeuchtet hat, in Verbindung bringt, während man den Pol an die Säure leitet, so zeigt sich augenblicklich eine violette Färbung.

Die Trennung des Strychnins aus alkalischer Flüssigkeit geschieht durch Ausschüttelung mit Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzin, Petroleumäther. (Vergl. auch Alkaloide im Allgem.). Nach einer von *Graham* und *Hoffmann* empfohlenen Methode scheidet man das Strychnin (und auch andere Alkaloide) durch Digestion der Lösung mit gereinigter Blut- oder Knochenkohle ab und entzieht der Kohle das Alkaloid mit kochendem Weingeist. — Vom Morphin trennt man das Strychnin durch Schütteln der mit Alkali versetzten Lösung mit Chloroform, welches nur das Strychnin aufnimmt. Das Morphin entzieht man dann durch Ausschütteln mittelst Amylalkohols. Morphin wird durch fixes Aetzalkali gelöst, Strychnin nicht. Aus der kalten schwefelsauren Lösung wird Strychnin durch Alkalicarbonat nicht gefällt, dagegen die Chinaalkaloïde und viele andere Alkaloïde.

Die Trennung des Strychnins vom Brucin kann entweder mit absolutem Aether, worin Brucin nicht löslich ist, oder durch Fällung mit Kalibichromat aus der neutralen oder sauren Lösung, aus welcher Brucin nicht

gefällt wird, geschehen. Aus dem Strychninchromat wird mittelst Aetzkalilösung oder Aetzammons Strychnin abgeschieden.

Vergiftung. Strychnin gehört zu den heftigsten tetanischen Giften und tödtet unter Erscheinungen des Starrkrampfes, krampfhafter Contractionen der Respirationsmuskeln. Auf Carnivoren scheint es energischer zu wirken als auf Herbivoren, auf Vögel dagegen im milderen Maasse. Vergiftungsdosen für Menschen sind 0,06 bis 0,2 Gm., und der Tod erfolgt in $^1/_4$—3 Stunden. In hypodermatischen Einspritzungen oder in Wunden oder bei Verwundung mit Pfeilen, welche mit Strychnin vergiftet sind, reichen schon sehr kleine Mengen (0,005—0,01 Gm.) hin, in wenigen Minuten eine Vergiftung mit letalem Ausgange zu bewirken. Vergl. unter Strychnossamen. Gegengifte sind stärkere Dosen Chinin, Opium, Morphin, Chloralhydrat, Chloroform, Gerbsäure, Extrakt des indischen Hanfes. Der Leichenbefund ist ausgezeichnet durch Muskelstarre, krampfhaft zusammengezogene Hände, verbogene Füsse, Krümmung des Rückgrats (Opisthotonus), Congestionszustand der Lungen, der Leber, des Gehirns, des oberen Theiles des Rückenmarkes, der Lungen, ein schwarzes flüssiges Blut. Vergiftungsursachen sind: medicinische, wie zu starke wiederholte Strychnindosen, Darreichung des Strychnins in flüssiger Form, indem es sich nicht vollständig in der Flüssigkeit löst, sich am Boden derselben sammelt und dann in grösserer Menge zuletzt eingenommen wird; ferner Verwechselung mit anderen krystallisirten Arzneikörpern z. B. mit Santonin. Oekonomische Vergiftung kann durch Verbrauch von mit Strychnin vergiftetem, zum Vergiften der Mäuse bestimmten Getreidekorn, Graupen etc. zu Speisen geschehen. Häufig ist Selbstmord oder Mord Vergiftungsursache. — Nachweis. Strychnin ist ein sehr dauerhaftes Alkaloid und wiedersteht der sauren und fauligen Gährung, so dass man es noch nach vielen Monaten, selbst nach einem Jahre in den Leichentheilen nachweisen kann.

Untersuchungsobjecte der mit Strychnin Vergifteten sind Contenta des Magens, des Dünndarms, der Leber; weniger zum Nachweise des Giftes eignen sich Blut, Harn, Inhalt des Mastdarmes, letztere nur nach einer chronischen Vergiftung. Die Entscheidung, ob die Vergiftung durch Strychnossamen geschah, ergiebt sich durch den Nachweis von Brucin neben Strychnin oder durch die Gegenwart von Rudimenten dieser Samen (vergl. unter Strychnossamen). Das Untersuchungsobject wird mit 85proc. Weingeist, welcher mit etwas Weinsäure, Oxalsäure oder Essigsäure angesäuert ist, extrahirt, die gemischten Auszüge bis zur Verdunstung des Weingeistes abgedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser, welches mit wenig Oxalsäure sauer gemacht ist, aufgenommen, nach mehreren Stunden filtrirt, das Filtrat mit Aetzkali annähernd neutral, mit Natroncarbonat stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformlösung entzieht man das gelöste Strychnin durch Ausschütteln mit Wasser, welches mit Salzsäure etwas sauer gemacht ist. Diese Lösung schmeckt, enthält sie Strychnin, eminent bitter und giebt auch mit den Reagentien auf Alkaloide die entsprechenden Reactionen. Hat man nur wenig von der Lösung, so sind

die Reactionen auf einer weissen Porzellanfläche, bei nicht farbigen Niederschlägen auf einer Glasfläche mit je 2—3 Tropfen auszuführen. Die Constatirung der Gegenwart des Strychnins ergiebt die Farbenreaction seiner Lösung in conc. Schwefelsäure mit oxydirenden Stoffen. Zu dem Ende fällt man die Lösung mit Natroncarbonat, schüttelt mit Chloroform aus, verdunstet die Chloroformlösung in 4—5 Theile getheilt in kleinen porcellanenen und gläsernen Schalen und betropft den Rückstand in einem der Schälchen mit 3—5 Tropfen conc. Schwefelsäure. In dem einen Schälchen legt man neben die schwefelsaure Lösung ein nadelkopfgrosses Stückchen Kalibichromat und neigt das Schälchen so, dass die Säure das Salz berührt. Bei Gegenwart von Strychnin zeigen sich dann dunkelviolette Streifen, welche vom Kalibichromat ausgehen und sich in der Flüssigkeit verbreiten. Beim Umrühren färbt sich das Ganze violett, welche Farbe durch Roth in Grün übergeht. Den Rückstand in einem anderen Schälchen betropft man mit wenig conc. Schwefelsäure, welcher man 1 Proc. Salpetersäure zugesetzt hat, und wirft ein Körnchen Bleihyperoxyd hinzu. Es wird bei Gegenwart von Strychnin eine violette Farbenreaction eintreten, welche schnell durch Roth in Zeisiggrün übergeht. — Die übrigen Schälchen mit dem Strychninrückstande werden den Akten als Corpus delicti beigelegt, um vor dem Richter die Reactionen zu wiederholen. — Ist das Material nicht karg bemessen, so benutzt man einen Theil zu physiologischen Experimenten und je nach der Menge zum Vergiften von Fröschen oder Kaninchen.

Da Strychnin aus der mässig salzsauren Lösung durch Gerbsäure vollständig ausgefällt wird, so kann es auch auf diesem Wege als Tannat gesammelt, noch feucht mit Bleioxyd digerirt und eingetrocknet und dann daraus mit heissem wässrigem Weingeist ausgezogen werden.

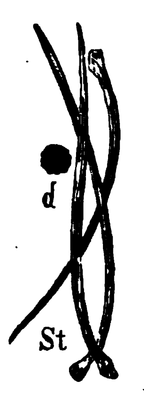
Brucin (Caniramin), $C^{46}H^{26}N^2O^8$, krystallisirt $C^{46}H^{26}N^2O^8 + 8HO$, ist ein gewöhnlicher Begleiter des Strychnins, jedoch ein weniger giftiges Alkaloid als dieses. Krystallisirt bildet es an der Luft verwitternde, farblose Prismen oder perlmutterglänzende Blättchen. Aus der Chloroformlösung scheidet es in Krystallen ab. Es ist löslich in circa 900 Th. kaltem, in 700 Th. Wasser von 20°, in 500 Th. kochendem Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist und Amylalkohol, nicht löslich in absolutem Aether. Vom Chloroform erfordert es ungefähr 4 Th., Benzol 60 Th., Petroleumäther 120 Th. zur Lösung, auch in Schwefelkohlenstoff ist es etwas löslich. Beim Erhitzen über 100° schmilzt es und erstarrt zu einer wachsähnlichen Masse, sonst verhält es sich beim Erhitzen wie das Strychnin. — Es ist eine starke Base und giebt im Allgemeinen gut krystallisirende Salze, welche leicht in Wasser, meist weniger leicht in Weingeist löslich sind. Das Oxalat ist in wasserfreiem Weingeist unlöslich, das Acetat krystallisirt nicht. — Gegen Reagentien verhält es sich im Allgemeinen dem Strychnin ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber durch folgendes Verhalten. — Mit Kalibichromat giebt es in verdünnter Lösung keine Fällung, es färbt sich die Flüssigkeit aber gelbroth, und erst nach längerem Stehen und bei nicht zu grosser Verdünnung entsteht eine krystallinische

Abscheidung. — Gerbsäure erzeugt in neutralen und sauren (nicht essigsauren) Brucinlösungen einen starken weisslichen Niederschlag, welcher nicht durch verdünnte Mineralsäuren, aber leicht durch Essigsäure gelöst wird. — Wird die mit Schwefelsäure stark sauer gemachte Brucinlösung mit gepulvertem Braunstein mehrere Stunden bei Seite gestellt so gewinnt man alsdann ein Filtrat, welches durch eine scharlach- bis blutrothe oder, wenn nur wenig Brucin gegenwärtig war, durch eine gelblichrothe bis gelbrothe Farbe charakterisirt ist. Dieses rothe Filtrat giebt mit Pikrinsäure eine gelbliche amorphe Fällung, mit Kalibichromat aber keine Trübung oder Fällung (wohl aber, wenn Strychnin gegenwärtig ist), und wird durch Zinnchlorür entfärbt. Versetzt man das Filtrat mit conc. Salpetersäure, kocht auf und versetzt die erkaltete, nun mehr gelbe Flüssigkeit mit Zinnchlorürlösung, so erfolgt eine violette Farbenreaction. — Conc. Salpetersäure (30—40proc.) färbt Brucin und seine Salze schön scharlachroth bis blutroth (in verd. Lösung gelbroth), welche Farbe nach einiger Zeit durch Gelbroth in Gelb übergeht. Setzt man der gelbgewordenen Flüssigkeit etwas Zinnchlorür oder Schwefelammonium zu, so geht sie, wenn sie nicht zu verdünnt ist, in Violettroth über. Hat man eine dünne Brucinlösung, so kann man auch einige Natronnitratkrystalle hineinwerfen und dann conc. Schwefelsäure dazu giessen, so dass diese sich am Grunde der Flüssigkeitssäule um den Salzkrystall sammelt. Oder man giebt in die Lösung zuerst einige Tropfen conc. Salpetersäure und dann conc. Schwefelsäure in der Art, dass letztere Säure sich am Grunde der Flüssigkeit sammelt. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten wird die rothe Farbenreaction genügend sichtbar werden. — Wird die mit Salpetersäure versetzte und dann erwärmte Brucinlösung mit Wasser verdünnt und dann mit Zinnchlorürlösung versetzt, so geht die gelbrothe Farbe in tiefes Violett über. — Chlorwasser färbt Brucinsalzlösungen hellroth. — Alle diese farbigen Reactionen werden durch Strychnin und andere Alkaloide nicht gestört. — Fixes Aetzalkali und Alkalimonocarbonate fällen das Brucin aus seinen Lösungen, die Alkalibicarbonate dagegen nicht. — Ammon fällt das Brucin in ölähnlichen, bald krystallinisch werdenden Tröpfchen, ein Ueberschuss jedoch wirkt lösend und der Brucinniederschlag erscheint erst, nachdem das überschüssige Ammon freiwillig abgedunstet ist. — Conc. Schwefelsäure löst Brucin nicht farblos auf.

Vergiftung. Brucin gehört zu den tetanischen Giften, wirkt aber mindestens 10mal schwächer als Strychnin. Brucinvergiftungen sind noch nicht vorgekommen, es kommt aber in Betracht bei Vergiftungen mit Strychnossamen, der falschen Angosturarinde und anderen Theilen der Strychnosarten. Die Extraktion aus den Untersuchungsobjecten geschicht in gleicher Weise, wie vom Strychnin angegeben ist. Vergl. auch unter Strychnossamen.

Strychnossamen, Krähenaugen (*Semen Strychni*; *Nux vomica*), die Samen eines Baumes (*Strychnos Nux vomica* L.) Ostindiens, welche als Arzneimittel, auch zum Vergiften schädlicher Thiere viel angewendet werden.

Sie sind flach, kreisrund, von circa 2,5 Centimeter Durchmesser und 3—4 Millim. Dicke, zuweilen verbogen, hart, graugelb, oft graugrünlich schimmernd, bedeckt mit weichem, strahlenförmig anliegendem, glänzendem Haar. Der Mittelpunkt des scheibenförmigen Samens bildet eine warzenförmige Erhöhung, der Rand der Scheibe ist wulstig verdickt. Der Eiweisskörper ist weiss oder weisslich und sehr hart. Der Strychnossamen enthält 0,5—0,6 Proc. Strychnin, circa halb soviel Brucin, ferner Igasursäure (Strychnossäure), fettes Oel, Harze, Eiweiss. *Desnoix* will noch ein drittes Alkaloid, das Igasurin, darin gefunden haben. — Der Geschmack ist sehr bitter. — Die Vergiftungsdose des gepulverten Samens bewegt sich zwischen 2—8 Gm.; Vergiftungsdosen des wässrigen Extraktes liegen zwischen 0,6— 1,5 Gm., des spirituösen Extraktes zwischen 0,1 und 0,5. Auch nach geringeren Dosen hat man zuweilen bedeutende toxische Erscheinungen eintreten sehen.



Haar vom Strychnossamen 70fach vergr. d. Querdurchschnitt

Da in erster Linie der Gehalt an Strychnin als das Gift zu erachten ist, so sind hier dieselben Gegenmittel angezeigt wie beim Strychnin, es sind auch die Symptome der Vergiftung denen des Strychnins ähnlich, eben so wären dieselben Leichentheile wie nach einer Strychninvergiftung als Untersuchungsobjecte geeignet. Bei einer Vergiftung mit gepulvertem Strychnossamen ist zunächst eine mikroskopische Untersuchung erforderlich, weil die kleinen Härchen, welche den Samen bedecken, selten in dem Pulver zu fehlen pflegen. In dem Magen und Gedärmen wird man diese Samenbekleidung immer noch auffinden, wenn der Tod im Laufe eines Tages nach der Vergiftung eingetreten war. Das Untersuchungsobject wird unter Digestion mit 80—90proc. Weingeist, welcher mit wenig Essigsäure sauer gemacht ist, extrahirt, der Auszug im Wasserbade eingedampft, der erkaltete Rückstand mit kaltem Wasser, welches mit wenig Essigsäure sauer gemacht ist, aufgenommen, nach mehreren Stunden filtrirt, das Filtrat auf ein geringeres Volum gebracht und nun mit den verschiedenen Alkaloidreagentien geprüft. Da Brucin in die Reaction mit eintritt, so ist ein Theil der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen und mit gepulvertem Braunstein, wie oben S. 200 unter Brucin erwähnt ist, zu behandeln. Das Strychnin fällt man mit Kalibichromat aus, lässt absetzen, decanthirt einen Theil der Flüssigkeit, verdünnt den Niederschlag mit Wasser, lässt absetzen, decanthirt und überträgt ihn auf dickes Fliesspapier, auf welchem das Flüssige einzieht und die Strychninchromatkrystallchen zurückbleiben. Diese Krystallchen überträgt man in wenigen Exemplaren auf Tropfen conc. Schwefelsäure, oder man verfährt in einer Weise, wie unter Strychnin S. 198 angegeben ist. Die Absonderung der Strychnosalkaloide gelingt auch sehr gut in der Weise, dass man das Untersuchungsobject wie vorhin angegeben mit 60—80proc. Weingeist, welcher mit wenig verd. Schwefelsäure schwach sauer gemacht ist, in der Wärme extrahirt, den filtrirten Auszug bis zur Syrupconsistenz eindampft, diesen Rückstand mit kaltem und mit Schwefelsäure schwach sauer

gemachtem Wasser aufnimmt, filtrirt, das Filtrat mit Gerbsäure ausfällt, das feuchte Tannat mit einem Ueberschuss Bleioxyd mischt und digerirt, dann eintrocknet und dann diese Bleioxydmasse mit weingeisthaltigem Chloroform extrahirt. Sind die oben erwähnten Härchen aufgefunden, so ist die Vergiftung mit Strychnossamenpulver constatirt (es wäre denn dasselbe vom Arzte als Arznei gereicht worden). Der Nachweis von Strychnin und Brucin deutet so wohl auf Tinctur und Extrakt aus den Strychnossamen, als auch auf Präparate von Ignatiusbohnen, falscher Angosturarinde, verschiedenen Pfeilgiften.

Ignatiusbohnen (*Semen s. Fabae Ignatii*), die Samen von *Strychnos Ignatii Berg*, einem baumartigen Gewächs der Philippinen, sind verschieden gestaltete Samen, circa 2,5 Centim. lang, 1,5 — 2 Centim. breit und 1 — 1,5 Centimeter dick, meist von ovaler Form und stumpf 3—4kantig, matt, braun, feinrunzlig, glatt, selten stellenweis mit hellbraunen Haaren bedeckt, und innen mit hornartigem Eiweiss. Sie haben dieselben Alkaloïde wie die Strychnossamen, enthalten jedoch eine doppelt so grosse Menge Strychnin und sind deshalb giftiger als die Strychnossamen. Sie werden nur selten noch als Arzneimittel gebraucht. In Betreff der Untersuchung gilt dasselbe, was unter Strychnossamen gesagt ist. Die Haare der Ignatiusbohnen, welche selten in dem Pulver derselben angetroffen werden, sind den Haaren des Strychnossamens ähnlich, nur noch einmal so dick.

Curarin, ist das giftige Alkaloid in dem Curare oder Urari, einem schwarzen extraktartigen Pfeilgift*) der Indianer Guyanas und Nordbrasiliens.

Es ist dieses Pfeilgift wahrscheinlich aus den Früchten der *Paullinia Cururu* L. oder einer *Strychnos*art bereitet. Das reine Curarin, welches auch schon als Arzneimittel Anwendung gefunden hat, bildet farblose hygroskopische Prismen von stark bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger löslich in Chloroform, Amylalkohol, nicht löslich in absolutem Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Seine Salze krystallisiren gut. Beim Erhitzen entwickelt es ammoniakalische Dämpfe. — Conc. Schwefelsäure löst es mit blauer, — conc. Salpetersäure mit purpurrother Farbe. — Seine Auflösung in conc. Schwefelsäure (S. 197) mit wenig Kalibichromat, Ferridcyankalium etc. zusammengebracht erzeugt eine schöne violette, in Roth übergehende Färbung wie bei Strychnin, welche jedoch länger andauert. — Einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit lässt sich auf keine Weise durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol etc. Curarin entziehen. —

*) Curare bildet eine dem Lakrizensaft ähnliche Substanz, welche in Wasser und wässrigen sauren und alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, dessen wässrige oder weingeistige Lösung eine rothe Farbe hat.

Die übrigen Reagentien auf Alkaloide wirken auch auf Curarin. — Chlorwasser giebt mit Curarin keine Reaction.

Curarin gehört zu den tetanischen Giften und zeigt endermatisch oder durch Wunden in das Blut gebracht, schon in minimalen Quantitäten tödtliche Wirkung. Der Nachweis in einem solchen Vergiftungsfalle ist eben wegen der unbedeutenden Menge des Giftes kaum möglich.

Veratrin, $C^{64}H^{52}N^{2}O^{16}$ (*Veratrinum*), ist ein giftiges Alkaloid, welches vorwiegend neben Sabadillin und Sabatrin*) in den Samen und Samenhüllen von *Sabadilla officinalis Brandt* (*Veratrum officinale Schlecht.*) zu ungefähr 0,4 Proc., neben Jervin**) in dem Rhizom***) von *Veratrum album Bernh.* (weiss. Nieswurz) und von *V. Lobelianum Bernh.*, wahrscheinlich auch noch in einigen anderen *Veratrum*arten vorkommt.

Das Veratrin bildet ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes weisses Pulver oder farblose grössere rhombische, an der Luft verwitternde und weisswerdende Krystalle. Es ist zwar geruchlos, erregt jedoch als Staub in unbedeutender Menge in die Nase gelangend ein überaus heftiges, die Gesundheit ernstlich schädigendes Niesen. Der Geschmack ist nicht bitter, aber äusserst heftig scharf und brennend. Es ist kaum in kaltem Wasser, jedoch in circa 1000 Th. kochend heissem Wasser, in gleichviel wasserfreiem Weingeist, 12 Th. absolutem Aether, 2 Th. Chloroform löslich. Auch in Benzol, Petroleumäther, Amylalkohol ist es löslich. Beim Erwärmen bis zu 115° schmilzt es zu einer ölähnlichen Flüssigkeit, die zu einer amorphen gelben durchscheinenden Masse erstarrt, stärker erhitzt verflüchtigt sich ein Theil unter Zersetzung, es verkohlt und verbrennt geglüht ohne Rückstand.

Veratrin neutralisirt die Säuren vollständig, seine Salze sind aber meist amorph und gummiartig, können jedoch aus wasserlosen Lösungen mehr oder weniger krystallinisch gewonnen werden.

---

*) Sabadillin, $C^{40}H^{26}N^{2}O^{10}$, krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in nadelförmigen farblosen Krystallen, ist in Aether unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich, löslich in 150 Th. kochendheissem Wasser, ungemein leichtlöslich in Weingeist. Der Geschmack ist scharf. Zum Niesen reizt es nicht. Es giebt mit Schwefelsäure und Salzsäure dieselbe rothe Farbenreaction wie das Veratrin. — Ebenso giebt auch, wie *Dragendorff* berichtet, Sabatrin dieselbe Reaction. — Sabadillin und Sabatrin haben in dem Verhalten zu den Reagentien Vieles gemein, unterscheiden sich aber vom Veratrin dadurch, dass sie in 150 Th. Wasser z. B. gelöst durch Kalibichromat, Rhodankalium, Ferridcyankalium, Natriumphosphat, Palladiumchlorür, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Jodkalium nicht gefällt werden (Dragendorff).

**) Jervin, $C^{60}H^{46}N^{2}O^{6}$, krystallisirt mit 4 Aeq. Wasser, ist kaum in kaltem Wasser löslich, sehr leicht löslich in Weingeist. Es bildet mit Schwefelsäure ein schwerlösliches Salz.

***) *Dragendorff* bezweifelt das Vorkommen des Veratrins in *Veratrum album* und *viride* (Untersuchungen aus dem pharm. Institut in Dorpat, 1871, Seite 51).

Reactionen auf Veratrin. — Jodjodkalium erzeugt einen rothbraunen, — Phosphomolybdänsäure einen flockigen gelben Niederschlag. Auf Zusatz eines Ammonüberschusses wird die Flüssigkeit farblos und es scheidet ein weisser flockiger Niederschlag ab. — Kalibichromat (auch in saurer Lösung) erzeugt einen flockigen gelben, — Kaliumquecksilberjodid einen amorphen gelbweissen Niederschlag. — Kaliumcadmiumjodid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid bewirken nur in nicht verd. Lösungen Fällungen. — Goldchlorid erzeugt einen hellgelben amorphen, — Pikrinsäure einen gelben, amorphen — Gerbsäure in neutralen oder stark schwefel- oder salzsauren Lösungen einen weissen käsigen Niederschlag. Wenn man die schwachsaure verd. Veratrinlösung mit Gerbsäure versetzt, so erfolgt oft kein Niederschlag, der aber dann auf Zusatz einer überschüssigen Menge verd. Schwefelsäure reichlich entsteht. (Aconitin verhält sich gegen Gerbsäure ähnlich.) — Conc. Schwefelsäure löst das Veratrin mit gelber Farbe, welche allmählich durch Orange und Blutroth in Carmoisin übergeht. Letztere Farbe tritt alsbald ein, wenn auch mit weniger lebhaftem Tone, wenn man die frische Lösung des Veratrins in conc. Schwefelsäure mit einem Tropfen Wasser versetzt. Diese Reaction ist noch deutlich bei 0,00025 Gm. Veratrin zu erlangen*). — Mischt man dagegen die Schwefelsäurelösung mit einem gleichen Volum Bromwasser, so färbt sich die Mischung angeblich purpurroth. (Diese Reaction gelang mir nicht; *Hager.*) — Conc. (25—30 proc.) Salzsäure**) löst das Veratrin farblos, aber bei langsamer Erwärmung und 1—2 Minuten langem Aufkochen tritt eine dunkelrothe anhaltende Färbung ein (*Trapp*). Diese Reaction lässt noch 0,0001 Gm. Veratrin erkennen. — Aetzalkalien, Monocarbonat der Alkalien, Ammon fällen das Veratrin in flockiger Form, etwas löslich bei Ueberschuss freien Ammons. — Alkalibicarbonate bewirken keine Fällung.

Beim Ausschütteln saurer Veratrinlösungen mit Chloroform, Amylalkohol, Benzin geht ein geringer Theil des Veratrinsalzes in diese Lösungsmittel über, aus alkalischen oder ammoniakalischen Veratrinflüssigkeiten wird es beim Ausschütteln von Chloroform, Amylalkohol, Benzin leicht und vollständig aufgenommen. *Dragendorff* empfiehlt zum Zweck einer Reinigung der Veratrinlösung ein vorausgehendes Ausschütteln mit Petroleumäther, welcher aus der schwefelsauren Lösung kein Veratrin auf-

---

*) Salicin, Populin, Colocynthin, Syringin und einige andere Glykoside geben eine etwas ähnliche Reaction, diese Glykoside sind jedoch kaum mit einem Alkaloid zu verwechseln. Andererseits geben sie mit conc. Salzsäure keine Reaction wie Veratrin.

**) Syringin, Sanguinarin, Rhoeadin geben mit conc. Salzsäure eine rothe Farbenreaction schon in der Kälte, und beim Erhitzen bis zum Kochen verschwindet die Farbe.

Solanin giebt mit Salzsäure erwärmt anfangs eine gelbrothe, später in Rosa übergehende Färbung. Physostigmin giebt mit Salzsäure eine rothe Reaction, es trübt sich aber die Flüssigkeit.

nimmt, obgleich er ein schwaches Auflösungsmittel für Veratrin ist, dann nach dem Versetzen mit Ammon ein Ausschütteln mit Benzin. Die Veratrinlösungen mit Chloroform und Benzin hinterlassen beim Abdunsten das Alkaloloid in amorpher, harzähnlicher Form.

Vergiftung. Veratrin ist ein heftiges Gift. Obgleich eine letale Dosis zwischen 0,06 und 0,12 Gm. liegt und es häufig als Medicament, innerlich und äusserlich, Anwendung findet, so ist noch kein Vergiftungsfall bekannt geworden. Vergiftungssymptome sind besonders Verlangsamung des Herzschlages und Minderung des Pulses, Erbrechen, Angst, Speichelfluss, Zuckungen, Durchfall, Verfall der Kräfte, Krämpfe etc. Das Veratrin ist in den Contentis, Faeces, besonders in den ausgebrochenen Massen, vielleicht auch im Blut und im Harn aufzusuchen. Ausziehen mit angesäuertem Weingeist, Eindampfen des Auszuges, Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem angesäuertem Wasser, Filtriren, Vornahme der Reactionen. Vergl. auch Alkaloïde im Allgemeinen und unter weisser Nieswurz.

Weisse Nieswurz. Sabadillsamen. Weisse Nieswurz (*Rhizoma* oder *Radix Veratri* oder *Hellebori albi*) und Sabadillsamen (*Semen Sabadillae*) sind zwei Droguen des Arzneiwaarenhandels, welche gepulvert Bestandtheile einiger Krätzsalben und in manchen Gegenden (Niederelbgegend, Mecklenburg) von den Landleuten gebrauchte Krätzmittel sind, welche mit Fett oder schwarzer Seife gemischt zur Einreibung verwendet werden. Durch diese Gebrauchsweise scheinen Vergiftungen nicht vorgekommen zu sein, wohl aber sind solche mir bekannt, und zwar durch Verwechselung mit dem Pulver der Lorbeeren (*Baccae Lauri*), welches Pulver mit Schwefelblumen gemischt gleichzeitig von jenen Leuten als sogenanntes Blutreinigungsmittel gebraucht wird. Diese Verwechselung geschah in der Art, dass der Apotheker das Lorbeerpulver und das Nieswurzpulver oder Sabadillsamenpulver in ähnlichen Düten und Papierkapseln, ohne die Marke „Aeusserlich!" für die beiden letzteren Pulver, abzugeben pflegte (vielleicht auch noch heute). Ferner sind das Veratrumrhizom und der Sabadillsamen nicht selten Bestandtheile des sogenannten Capucinerpulvers oder Läusepulvers und mancher Läusesalben (*Unguentum contra pediculos*). Verwechselung des gestossenen Pfeffers mit diesem Läusepulver und daraus folgende Vergiftungen mit letalem Ausgange sind auch vorgekommen. Andererseits können diese Mittel, in Masse auf die schlimmen Köpfe der Kinder gestreut oder eingerieben, Vergiftungsymptome bewirken. Auszüge oder Tincturen aus Veratrumrhizom sind zuweilen Bestandtheile von cosmetischen Mitteln, wie z. B. der Mittel gegen Kleienausschlag, Sommersprossen und Leberflecke. Die meisten Niesepulver (*Pulveres sternutatorei*), besonders der Schneeberger Schnupftabak, enthalten gepulv. Veratrumrhizom, und können, enthalten sie zuviel davon, gefährliches Niesen bewirken.

Als innerliches Arzneimittel ist das Veratrumrhizom kaum noch im Gebrauch, dagegen sind Tinctur und Extrakt von dem Rhizom des *Vera-*

trum viride als Mittel bei Keuchhusten, Asthma, Brustentzündung, Scharlach in Aufnahme gekommen, und damit ist eine Gelegenheit zur medicinalen Vergiftung gegeben. Es soll auch vorgekommen sein, dass Rekruten durch Einnehmen von weisser Nieswurz Herzkrankheiten zu simuliren versuchten. — In Vergiftungsfällen steht hier der Nachweis des Veratrins oben an. Das Untersuchungsobject wird mit Weingeist, welcher mit Oxalsäure schwach angesäuert ist, ausgezogen, der Auszug im Wasserbade zur Extraktdicke eingedampft, erkaltet mit kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt, mit Bleizuckerlösung versetzt, nach dem Absetzenlassen wiederum filtrirt, ein etwaiger Ueberschuss von Blei vorsichtig mit verd. Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat auf ein geringeres Volum abgedampft, theils mit den verschiedenen Reagentien auf Alkaloidgehalt geprüft, theils alkalisch gemacht und mit Chloroform zweimal ausgeschüttelt.

Die Chloroformlösung eingedampft hinterlässt das Veratrin gewöhnlich in der genügenden Reinheit, um die Schwefelsäure- und Salzsäurereaction damit vorzunehmen. Eine Spur davon mit etwas Amylum zerrieben und in die Nase gezogen erzeugt starkes Niesen.

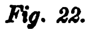


Fig. 22.



weisse Nieswurz
a) Längendurchschnitt.

Die weisse Nieswurz ist an ihrem Habitus leicht zu erkennen. Sie ist von den kurzabgeschnittenen Stengel- und Scheidenresten geschopft, umgekehrt kegelförmig, circa 2,5 Centim. am oberen Ende dick, 4—7 Centim. lang, schwach geringelt und rings mit Narben besetzt, herrührend von den abgeschnittenen, in ringförmigen Reihen stehenden Nebenwurzeln. Aussen ist sie schwärzlich oder graubraun, innen weisslich. In mikroskopischer Beziehung bietet sie nichts Besonderes.

Fig. 23.



b) Querdurchschnitt.

Der Sabadillsamen bildet circa 0,9 Centim. lange und 0,2 Centim. dicke, glänzende, braunschwarze, längsnervige, unregelmässig kantige Samen. Es kommt auch noch in den Kapseln oder Karpellen eingeschlossen in den Handel. Die Frucht besteht nämlich aus drei an ihrem Grunde verwachsenen, 1,5 Centim. langen zugespitzten trockenhäutigen gelbbraunen Karpellen, gewöhnlich an der Bauchnath etwas aufgesprungen. Jede Karpelle enthält mehrere, oft bis zu 6 Samen.

Colchicin, $C^{34}H^{19}NO^{10}$ (*Hübler*) und **Colchiceïn**. — Colchicin ist noch ein wenig genau bestimmtes giftiges Alkaloid, welches in Begleitung des Colchiceïns in allen Theilen der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*) vorkommt. Nach Angabe einiger Chemiker bildet es eine amorphe weissliche oder gelblichweisse Substanz, welche beim Zerreiben harzartig zusammenbackt, von sehr bitterem anhaltendem Geschmack und einem schwachen aromatischen Geruch. Es schmilzt bei 140° zu einer braunen, nach dem Erkalten und Erstarren durchsichtigen, glasartig spröden

Masse. Es ist in allen Verhältnissen, aber langsam in Wasser*), auch leicht in Weingeist, Amylalkohol und Chloroform, schwierig in Benzol löslich.

Nach *Hübler* ist es in Aether nicht löslich, dagegen nach den Angaben *Geiger*'s und *Hübschmann*'s in Aether löslich; letzterer giebt sogar an, dass es in 18 Th. Aether löslich sei. *Geiger*, *Hesse*, *Schoonbrodt* erhielten das Colchicin aus wässrigem Weingeist in nadelförmigen Prismen krystallisirt. *Hübler* fand an dem Colchicin keine basischen Eigenschaften, *Maisch* fand dagegen, dass es die Säuren vollständig sättige, obgleich die Colchicinsalze leicht zersetzbar und nicht krystallisirbar seien. Diese wiedersprechenden Angaben lassen vermuthen, dass der eine oder der andere Chemiker reines Colchicin nicht in Händen hatte, dass das Colchicin ein leicht zersetzbarer Körper ist. In der That wird Colchicin schon in der Kälte durch verdünnte Mineralsäuren, schneller in der Wärme, in eine grünlichbraune Harzsubstanz und das krystallisirbare, zu den Säuren gehörende Colchiceïn zerlegt. Wie die verdünnten Mineralsäuren wirkt nach *Hübler* auch Aetzbaryt, dagegen soll Aetzkali nur jenes Harz erzeugen.

Colchiceïn krystallisirt (nach *Hübler*) in farblosen feinen kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, welche nicht so bitter wie Colchicin schmecken und nach *Hübler* sauer reagirende, nach *Oberlin* aber neutrale Lösungen geben. Es schmilzt bei 150°, ist in kaltem Wasser wenig, reichlicher in heissem Wasser, auch leicht in Weingeist und Chloroform, schwierig in Aether und Benzol löslich. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren färbt es sich zuerst gelb und scheidet dann ein ähnliches Harz wie das Colchicin ab. Mit den Alkalibasen geht es nicht krystallisationsfähige Verbindungen ein, aus deren Lösungen es durch Salze der Erden und der meisten Schwermetalle mit diesen verbunden als in Wasser schwer oder nicht lösliche Niederschläge abgeschieden wird. Obgleich die Säurenatur des Colchiceïns unverkennbar ist, so giebt es doch mit Phosphomolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Goldchlorid, Gerbsäure, Pikrinsäure Niederschläge.

Reactionen. Diese müssen auf das Gemisch aus Colchicin und Colchiceïn bezogen werden. — Jodjodkalium erzeugt einen kermesfarbenen, — Phosphomolybdänsäure einen orangegelben, in Aetzammon mit schwach bläulicher Farbe löslichen, — Kalibichromat anfangs keinen, in nicht verdünnten Lösungen einen erst später zum Vorschein kommenden, — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid in verdünnten Lösungen keinen, in der (z. B. mit verdünnter Schwefelsäure) sauergemachten Lösung einen starken flockigen gelben, — Goldchlorid in concentrirten Lösungen einen weisslich gelben, in verdünnten Lösungen erst später eintretenden, nach längerem Stehen regulinisches Gold abscheidenden Niederschlag. — Quecksilberchlorid giebt nur in der concentrirten neutralen oder säurefreien

*) Die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln.

Lösung einen weissen, im Ueberschuss der Quecksilberchloridlösung, auch in Weingeist löslichen Niederschlag. — Platinchlorid bildet nur in der concentrirten Lösung allmählig eine Abscheidung. — Pikrinsäure in verdünnter, nicht schwefelsaurer Lösung erzeugt keine Fällung; wohl aber in der mit Schwefelsäure sauer gemachten Lösung einen starken gelben Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit zu dichteren Flocken zusammenballt. — Chlorwasser bewirkt einen gelben, in Ammon orangefarben löslichen Niederschlag, — Gerbsäure in der neutralen oder schwach sauren Lösung einen weisslichen käsigen, in kalter verd. Schwefelsäure fast unlöslichen, in verdünnter Essigsäure aber löslichen Niederschlag. — Aetzalkalien und die Alkalicarbonate bewirken nur in nicht verdünnten Lösungen Fällungen, erstere veranlassen aber eine theilweise Zersetzung. — Conc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, — concentrirte Salpetersäure (35—40proc.) mit violetter, eine noch stärkere (salpetrigsäurefreie) Salpetersäure mit intensiv-blauvioletter Farbe, welche allmählig in Braungrün, Braun und endlich in Gelb übergeht*). — Wird die fast farblose oder gelblich gefärbte Lösung der Alkaloide mit gepulvertem Braunstein und etwas verdünnter Schwefelsäure mehrmals durchschüttelt einen halben Tag bei Seite gestellt, so erhält man ein intensiv gelbgefärbtes Filtrat, welches mit Phosphomolybdänat einen gelben Niederschlag giebt, der auf Zusatz eines Aetzammonüberschusses sich zum Theil mit gesättigt blauer Farbe löst. — Aus der alkalischen und sauren wässrigen Lösung lassen sich diese Alkaloide durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform, Benzol, Amylalkohol ausziehen, nicht aber mit Petroläther (Digitalin verhält sich ähnlich). — Ein neues Reagens ist Phenol- oder Carbolsäurewasser**), welches zu der säurefreien oder doch nur schwach sauren Colchicumalkaloidlösung getropft, eine starke weisse Trübung hervorbringt.

Nicotin erzeugt in seiner säurefreien Lösung mit Phenolwasser eine ähnliche Trübung, Coniin unter gleichen Umständen eine geringe Trübung, in beiden Fällen aber nicht bei Gegenwart von Säure. Digitalin giebt nur in einer schwach sauren (schwefelsauren) Lösung mit Phenolwasser eine weisse Trübung.

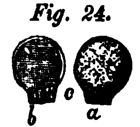
Colchicum oder **Herbstzeitlose** (*Colchicum autumnale* L.). Die arzneiliche und giftige Wirkung dieser Pflanze ist durch den Gehalt an Colchicin und Colchiceïn bedingt. Eine für erwachsene Menschen letale Dosis dieser beiden Substanzen lässt sich zu 0,04 Gm. annehmen und von der frischen Colchicumzwiebel zu 10,0 Gm., von dem frischen Samen zu 5,0, von dem trocknen Samen zu 3,8 Gm. annehmen. Als Arzneimittel

*) Uebergiesst man die Chloroformlösung mit circa 40proc. Salpetersäure; so färbt sich letztere nach einiger Zeit schön violettroth, welche Farbe allmählig in die Chloroformschicht übertritt.

**) Phenolwasser stellt man durch Schütteln von 6 Th. reinem Phenol mit 100 Th. kaltem Wasser und nachherige Filtration dar.

kommen ein weiniger und ein alkoholischer Auszug der Zeitlosensamen und mitunter der Zwiebel als *Vinum* oder *Tinctura Colchici seminis* oder *bulbi* zur Anwendung. 10 Th. dieser Flüssigkeiten entsprechen circa 1 Th. der Samen. Symptome der Vergiftung mit Colchicum sind: brennender Schmerz im Munde, Durst, Zusammenschnüren des Schlundes, übermässiges Erbrechen und Abführen schleimig-blutiger Massen unter heftigen Schmerzen in Magen und Unterleib, Hinfälligkeit, Krampf in den Extremitäten, Schwäche, Blässe des Gesichts, eingefallene Augen, Athembeschwerden, kleiner langsamer Puls, Delirien, selten Convulsionen. In 12—36 Stunden, nach einer kleinen Vergiftungsdose selbst nach 2—3 Tagen, erfolgt der Tod. Gegengift sind Jodwasser (0,2 Jod, 0,6 Jodkalium, 400,0 Wasser), Gerbstoffsubstanzen, Opium etc. — Der Leichenbefund ergiebt als Folge einer Gastroenteritis eine Entzündung der Schleimhäute der Verdauungswege (und zwar sind diese gewöhnlich sehr mürbe und roth), einen hyperämischen Zustand der Leber, Nieren, des Gehirns und Rückenmarks, rechtes Herz mit dickem schwarzen Blut gefüllt, rosenrothes Muskelfleisch und zurückgehaltene Fäulniss, eiweisshaltigen Harn. — Vergiftungsursachen waren meist zufällige, indem Kinder oder unerfahrene Personen Samen oder Zwiebeln (Bulbodien) zerkauten und verschluckten oder dass der Colchicumwein für gewöhnlichen Wein oder Magenelixir gehalten wurde. Viele französische und englische antirrheumatische Geheimmittel enthalten Colchicum*) und es sind auch durch den Gebrauch dieser Mittel tödtliche Vergiftungen vorgekommen und constatrirt.

Fig. 24.



Colchicumsamen. b. Höhen-Durchschnitt. 3fache Lin. Vergr.

Der Nachweis der Alkaloide, Colchicin und Colchiceïn, ist in dem Mageninhalt, dem Erbrochenen und den Faeces, auch in den Nieren zu versuchen. Erfolgte der Tod nach einem Tage, so dürfte das Gift kaum in den Contentis nachweisbar sein. Das Untersuchungsobject, wenn flüssig im Wasserbade auf ein geringes Volum eingeengt, wird mit präparirtem Bleioxyd gemischt einen Tag bei mittlerer Temperatur bei Seite gestellt, bei gelinder Wärme eingetrocknet und mit Weingeist extrahirt, der Auszug bei sehr gelinder Wärme, um den Weingeist zu beseitigen, auf ein geringes Volum gebracht und mit kaltem Wasser aufgenommen.

Das wässrige Filtrat wird, mit wenig Natroncarbonat alkalisch gemacht, mit Chloroform oder Benzol ausgeschüttelt. Die Salpetersäurereaction ist hier besonders zu berücksichtigen. Im Uebrigen wirkt die wässrige Lösung des Rückstandes aus der Chloroformlösung in der Siedhitze schwach reducirend auf kalische Kupferlösung und ammoniakalische Silbernitratlösung.

Die Zwiebel des Colchicum ist von umgekehrter Birnenform, innen dicht, weiss, fleischig und saftreich, nicht aus trennbaren Blattlagen bestehend, jedoch auf dem Querschnitte concentrische Ringe aufweisend.

---

*) Z. B. Eau antigoutteux d'Husson, Wilson's drops, Lartigue's Pillen.

Zerschnitten hat sie einen rettigähnlichen scharfen Geruch. Der Geschmack scheint nur anfangs süsslich und wird hinterher widrig bitter und scharf. Die Colchicumsamen sind hirsekorngross (1 — 2 Mm. lang), rundlich, dunkelbraun, feingrubig, punktirt, matt, etwas runzelig, aussen, wenn sie frisch sind, schmierig und klebrig. Das Eiweiss ist sehr hart, hornartig, grau, eine scheinbar strahlige Masse darstellend, welche am abgerundeten Theile des Samens einen minutiösen Embryo einschliesst. Ein Geruch ist kaum wahrzunehmen, der Geschmack ist aber widrig und bitter. Vergl. Fig. auf Seite 209.

Solanin, $C^{86}H^{69}NO^{32}$ (*Kraut*), ist ein giftiges Alkaloid, welches mehreren Arten der Familie der Solaneen eigen ist. In reichlichster Menge findet es sich in den bei Lichtabschluss auswachsenden farblosen Keimen der Kartoffelknolle, dann in den Schalen der sogenannten unreifen Kartoffelknollen, im grünen Kraut, in den Beeren der Kartoffel und des schwarzen Nachtschattens (*Solanum nigrum*), auch in den Früchten von *Solanum mammosum* und *verbascifolium*, selbst in mehreren Theilen des grünen Bittersüss (*Solanum Dulcamara*). Aus Weingeist krystallisirt bildet es mikroskopisch kleine glänzende weisse vierseitige Prismen, es ist jedoch auch amorph und bildet beim schnellen Abkühlen seiner weingeistigen Lösung oder beim Ausfällen seiner Salzlösungen durch ätzende Alkalien und Ammon eine gallertähnliche Masse, welche beim Austrocknen zu einer hornartigen Substanz zusammentrocknet. Das krystallisirte Solanin schmilzt bei circa 230°, sublimirt zum Theil und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Seine weingeistige Lösung schmeckt bitter und brennend, die Reaction ist eine schwach alkalische. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in 8000 Th. kochendem Wasser (*Desfosses*), in 500 Th. kaltem und 150 Th. heissem Weingeist von 90 Proc., noch leichter löslich in Amylalkohol, schwer löslich in Aether (4000 Th.) und Benzol. Beim raschen Erhitzen in einem Glasrohr wird Solanin unter Ausstossung von nach verbrennendem Zucker riechenden Dämpfen zersetzt, und es sammelt sich ein krystallinisches Sublimat (Solanidin) im kälteren Theile des Glasrohres. An der Luft erhitzt verbrennt es mit russender Flamme unter Hinterlassung von poröser, leicht verbrennlicher Kohle.

Die weingeistigen und amylalkoholischen Solaninlösungen erstarren oft gallertartig. — Mit den Säuren bildet es neutrale und saure Salze, welche leichtlöslich sind in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Aether, deren Lösungen beim Eintrocknen gallertartige oder amorphe Massen hinterlassen und deren verdünnte wässrige Lösungen an der Luft und beim Erwärmen sich, unter Abscheidung von Solanin, allmählig zersetzen. Solaninphosphat, durch Fällung einer Solaninsalzlösung mit Natronphosphat erzeugt bildet, ausnahmsweise ein krystallinisches und sehr schwerlösliches Pulver.

Reactionen auf Solanin. — Jodjodkalium bewirkt in einer neutralen oder sauren Solaninlösung keine Fällung, gewöhnlich nur eine dunklere Färbung. — Phosphomolybdänsäure erzeugt eine citronengelbe pulvrige,

in'einem starken Ammonüberschuss farblos lösliche Fällung. — Kalibichromat, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, bewirken in verd. Solaninlösungen keine Trübungen noch Fällungen. — Kaliumwismuthjodid giebt in nicht zu verdünnten Lösungen eine orangegelbe Trübung und Fällung, — Gerbsäure in nicht zu verdünnten und nur schwach sauren Lösungen eine weisse Trübung, welche durch den geringsten Ueberschuss Gerbsäurelösung wieder gelöst wird, aber auf Zusatz von einem starken Ueberschuss verd. Schwefelsäure wieder zum Vorschein kommt und sich in einen weissen Niederschlag verwandelt. In stark mineralsauren Solaninlösungen entsteht daher durch Gerbsäure sofort eine Fällung. — Pikrinsäure bewirkt in verdünnten und nur schwachsauren Lösungen kaum, dagegen in Lösungen, welche mit einem starken Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt sind, einen gelben, allmählig stärker werdenden Niederschlag. — Wird die stark schwefelsaure Lösung des Solanins mit gepulv. Braunstein mehrere Stunden macerirt, so erhält man ein farbloses Filtrat, dessen Niederschlag durch Phosphomolybdänsäure sich mit überschüssigem Aetzammon blau färbt. — Aetzalkalien, Aetzkalk, Ammon und die Alkalicarbonate scheiden es gallertartig aus seinen Salzverbindungen aus. Mit Aetzkalilösung gekocht wird es nicht zersetzt, es reducirt auch nicht kalische Kupferlösung, dagegen soll es in der Wärme aus Silber- und Goldlösungen Metall abscheiden (letztere Reaction will mir nicht gelingen). — In der Wärme wird es von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, auch von Oxalsäure in Solanidin und Zucker gespalten. — In Salzsäure gelöst setzt es sich in Solanicin um. — Conc. Schwefelsäure löst das Solanin mit rothgelber, später in Braun übergehender Farbe. — Die frischbereitete Lösung in conc. Schwefelsäure wird (nach *Dragendorff*) auf Zusatz von Natronmolybdänat zuerst kirschroth, dann rothbraun, gelb und grüngelb unter Abscheidung schwarzer Flocken, auf Zusatz von Kalichromat vorübergehend hellblau, in Grün übergehend, durch Bromdämpfe braun. — Salpetersäure von 35—40 Proc. löst das Solanin anfangs farblos, die Lösung färbt sich aber später am Rande blau.

Das Solanidin ($C^{50}H^{39}NO^{2}$) krystallisirt in farblosen seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 200° und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Es ist selbst in kochendem Wasser schwierig löslich, leicht in heissem Weingeist und auch in Aether und Benzol löslich. Die weingeistige Lösung schmeckt herb und bitter. Seine Salze krystallisiren gut, sind aber meist in Wasser schwer löslich, es ist überhaupt eine stärkere Base als Solanin. Conc. Schwefelsäure löst es unter Zersetzung in Solanicin und modificirtes Solanidin mit dunkelrother Farbe. Die Alkalien fällen es als gallertartige Masse.

Den alkalischen Flüssigkeiten wird nach *Dragendorff* das Solanin durch Ausschütteln mit heissem Amylalkohol leicht entzogen.

Vergiftung durch Solanin-haltige Theile der Nachtschattengewächse. Vergiftungen dieser Art kamen häufig vor bei Kindern in Folge des Genusses der Beeren von *Solanum nigrum* und *S.*

Dulcamara, bei Erwachsenen durch den Genuss von Kartoffelbrei aus ungenügend von den weissen Keimen und Schalen befreiten Kartoffeln. Dagegen haben Vergiftungen mit grünen oder sogenannten unreifen Kartoffeln, welche gekocht mit ihrer zarten Schale zugleich genossen wurden, stattgefunden, jedoch ohne tödtlichen Ausgang. Vergiftungen der Haus- und Nutzthiere durch das Füttern derselben im Frühjahr mit den ausgewachsenen und ungenügend von den weissen Keimen befreiten Kartoffeln sind nicht selten. Medicinische Vergiftungen durch zu starke Dosen von *Extractum Dulcamara*, welches aus den trocknen Stengeln des *Solanum Dulcamara* bereitet wird, sind zu bezweifeln. Der wirkende Theil in den giftigen Theilen der Nachtschattengewächse ist das Solanin, welches den scharfnarkotischen Giften zugezählt wird und den Tod, wie Coniin und Nicotin, durch Lähmung der Respirationsorgane herbeiführt. Vergiftungssymptome sind Schwere im Kopf, Kopfschmerz, Schwindel, Kratzen im Halse, beschwerliches Athmen, Erbrechen, erhöhte Pulsfrequenz, Mattigkeit, erhöhte Empfindlichkeit gegen äussere Einwirkungen auf Auge, Gehör und Gefühl, Somnolenz, Krämpfe, Convulsionen. — Der Leichenbefund gleicht demjenigen nach einer Bilsenkrautvergiftung. Als Gegengifte sind Gerbstoffsubstanzen, Kaffee, Brechmittel angegeben. Untersuchungsobjecte sind Erbrochenes und der Inhalt des Magens und Darmtractus. Das Verfahren, das Solanin daraus auszuziehen und zu sammeln gleicht demjenigen unter Bilsenkraut angegebenen mit der Abweichung, die alkalische Flüssigkeit durch Amylalkohol auszuschütteln, da das Solanin weder aus der sauren noch aus der alkalischen Flüssigkeit in Chloroform, Benzol, Petroläther übergeht.

Physostigmin, Eserin, $C^{30}H^{21}N^{3}O^{4}$, ein Alkaloid in den Samen des *Physostigma venenosum* Balf., der Calabarbohne, und zwar in den Cotyledonen dieses Samens. Es bildet entweder eine farblose, amorphe, einem eingetrockneten Firniss ähnliche Substanz oder krystallinische Krusten oder glänzende rhombische Blättchen, je nach der Art der Abscheidung. Es ist geschmacklos, schwer in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich. — Es neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit geschmacklose Salze. — Bei einer Wärme von 100° und darüber, auch in saurer Lösung bei längerem Stehen verändert es sich, wird röthlich und löst sich in Säuren mit rother Farbe, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure, Natronhyposulfit, Thierkohle wiederum beseitigt werden kann. Es bewirkt Verkleinerung oder Verengung der Pupille.

Reactionen auf Physostigmin. — Jodjodkalium erzeugt einen kermesfarbenen, — Phosphomolybdänsäure einen gelblichen, durch überschüssiges Ammon dunkelblau werdenden Niederschlag. — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid bewirken weisse Fällungen, — Pikrinsäure erzeugt in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung einen gelben, — Gerbsäure in neutraler oder in einer mit grossem Ueberschuss Salzsäure versetzter Lösung einen weiss graugelblichen, — Quecksilberchlorid einen allmählig eintretenden, röthlich weissen,

— Goldchorid einen bläulichen oder rothbläulichen, bald metallisches Gold ausscheidenden Niederschlag. — Silbernitrat erzeugt einen starken weissen, in der Wärme löslichen, beim Erkalten mit bräunlicher Farbe wieder erscheinenden Niederschlag. — Wird die mit überschüssiger verd. Schwefelsäure sauer gemachte Lösung mit natürlichem gepulvertem Manganhyperoxyd geschüttelt und eine Stunde bei Seite gestellt, so erhält man ein schön rothes Filtrat, welches zu einer Mischung aus Kaliumquecksilberjodidlösung und überschüssigem Aetzammon gesetzt, keine Fällung verursacht (Untersch. vom Morphin), aber mit Silbernitrat und überschüssigem Aetzammon gekocht metallisches Silber abscheidet. — Chlorkalklösung vorsichtig zugesetzt färbt anfangs intensiv roth, ein weiterer Zusatz bleicht wiederum. — Conc. Schwefelsäure löst es mit gelber, in Olivengrün übergehender Farbe, — conc. Salpetersäure mit gelber Farbe. — Die Alkalien, auch die Alkalibicarbonate fällen das Physostigmin, welches durch Ausschütteln mit Aether aufgenommen wird. Freies Ammon wirkt lösend. — Hauptreaction ist die Pupillen-verengende Wirkung.

Es ist ein giftiges Alkaloid. — Vergiftungsdosen sind 0,02—0,04 Gm. Vergiftungssymptome sind: Schwere im Kopf, Contraction der Pupille, Undeutlichsehen kleiner Schrift, Uebelkeit, Schwindel, Muskelschwäche, convulsivische Bewegungen, verlangsamte Herzbewegung, Tod. — Der Leichenbefund ergiebt blutleere Lungen, schlaffes Herz mit schwarzem Blute. — Gegengift sind gerbstoffhaltige Substanzen, Opium, Strychnin.

Calabarbohne, Gottesgerichtsbohne, ist der Same von *Physostigma venenosum* Balf., einer Papilionacee im tropischen Westafrika. Dieser Same ist seit einigen Jahren in den Handel gekommen und das daraus bereitete Extrakt wird als Medicament, ausgezeichnet durch seine pupillenverengende Wirkung, angewendet. Die Samen sind länglich nierenförmig (bohnenförmig), etwas flachgedrückt, 3—4 Cm. lang, bis 2 Cm. breit. Eine schwärzlichbraune, wenig glänzende, körnigrauhe Schale umschliesst die harten gelblichweissen, etwas spröden Cotyledonen, welche zum Theil der Schale fest ansitzen. Es sind dadurch Vergiftungen vorgekommen, dass beim Verladen Samen verstreut wurden, welche Kinder fanden und assen.

Bei einer Vergiftung sind Erbrochenes und Contenta auf Rudera der Cotyledonen zu untersuchen. Die Extraktion des Giftes geschieht durch Weingeist, welcher nur schwach mit Essigsäure angesäuert ist, bei geringer Digestionswärme. Der Weingeistauszug wird im Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingedampft, mit Bleizucker versetzt, nach einigen Stunden mit Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filtrat, vorsichtig durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von gelöstem Blei befreit und theils zu Physostigminreactionen benutzt, theils mit Natroncarbonat alkalisch gemacht mit Aether ausgeschüttelt.

Chinin, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$ (*Chininum*), ist ein nicht giftiges, sehr bitter schmeckendes Alkaloid, welches an Chinasäure und Chinagerbsäure ge-

bunden in Begleitung von Cinchonin und verhältnissmässig kleinen Mengen Chinidin und Cinchonidin nur allein in den echten Chinarinden vorkommt und deren therapeutischen und Handels-Werth bedingt. Es bildet aus seiner Salzlösung durch Alkali ausgefällt und an der Luft getrocknet eine farblose amorphe leichte und lockere Substanz, welche 6 Aeq. Wasser gebunden enthält, dieses Wasser aber durch Austrocknen zum Theil und bei einer Wärme bis zu 130° völlig verliert. Das ausgetrocknete wasserfreie Chinin erfordert 1800 Th. Wasser von 15°, 1700 Th. Wasser von 17,5°, 1650 Th. Wasser von 20° und fast 1900 Th. Wasser von 100° zur Lösung. In wässrigen Alkalilösungen ist es weniger löslich, in Natronhydratlösung am wenigsten, in Aetzammon aber bedeutend löslich. 2200 Th. Kalkwasser lösen (nach *Calvert*) 1 Th. Chinin. Viele Alkalisalze befördern die Löslichkeit in Wasser. In Weingeist ist es sehr leicht löslich; von absolutem Aether, Chloroform und Amylalkohol erfordert es ungefähr 50 Th., von weingeisthaltigem Aether oder Chloroform weniger. Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Glycerin lösen es nicht schwer, das amorphe leichter als das krystallisirte. Diese Lösungsverhältnisse sind nur annähernde und haben auf entwässertes Chinin Bezug. Das amorphe oder frisch gefällte Chinin bedarf im Allgemeinen nur $^2/_3$ der Mengen der erwähnten Lösungsmittel. Beim Verdunsten der Benzol- und Petrolätherlösung hinterbleibt das Chinin in krystallinischer Form, beim Verdunsten der Lösungen in Weingeist, Aether, Chloroform hinterbleibt es jedoch amorph.

Chinin ist eine starke Base und neutralisirt die Säuren vollständig. Mit einigen Säuren vermag es neutrale und saure Salze zu bilden, von denen die ersteren meist in Wasser schwer, in Weingeist aber leichtlöslich sind. Die sauren Chininsalze sind fast alle leichtlöslich in Wasser. Chininsalzlösungen sind linksdrehend. — Die wässrigen Chininsalzlösungen fluoresciren, am stärksten die schwefelsaure Lösung, selbst wenn dieselbe sehr verdünnt ist. Diese Fluorescenz ist ein Erkennungsmittel des Chinins, jedoch fluoresciren auch die schwefelsauren Lösungen von Chinidin.

Reactionen auf Chinin. — Jodjodkalium erzeugt einen rothbraunen. — Phosphomolybdänsäure einen weissgelblichen amorphen Niederschlag, welcher mit einem Aetzammonüberschuss versetzt eine farblose Flüssigkeit giebt, in welcher sich ein weisslicher Niederschlag absetzt. — Kalibichromat bewirkt in sauren Lösungen keinen oder einen alsbald wieder verschwindenden, in neutralen Lösungen dagegen einen gelben Niederschlag oder solche Trübung, welche auf Zusatz der geringsten Menge freier Schwefelsäure, sofort verschwindet. — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid erzeugen einen weissen flockigen, — Goldchlorid einen citronengelben, — Quecksilberchlorid (nur in der neutralen nicht zu verdünnten Lösung) einen weissen, — Platinchlorid einen weissgelben, — Pikrinsäure einen gelben, — Gerbsäure einen gelblichweissen, in kalter verdünnter Schwefelsäure wenig löslichen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. — Conc. Schwefelsäure löst Chinin farblos, ebenso conc. Salpetersäure. — Wird eine Chininsalzlösung zuerst mit Chlorwasser, hierauf mit Aetzammon versetzt,

so scheiden grüne Flocken aus, welche sich in einem Ammonüberschusse mit smaragdgrüner Farbe lösen. Diese Lösung nimmt eine hellblaue Farbe an, wenn man sie genau mit einer Säure neutral macht, wird aber violett oder roth beim Uebersättigen mit der Säure und wiederum grün durch einen Ammonüberschuss. Diese grüne ammoniakalische Lösung verändert sich auf Zusatz von einer Lösung des rothen Ferridcyankalium in Roth. Diese letztere Reaction fällt (nach *Duflos*) eleganter aus, wenn man die Chininlösung in Chlorwasser zunächst mit wenig der rothen Ferridcyankaliumlösung und alsdann mit Aetzammon versetzt. — Ueberjodsäure wird von Chinin in saurer Lösung in der Wärme unter Abscheidung von Jod reducirt. — Ammon, die fixen Aetzalkalien und die fixen Alkalimonocarbonate fällen sofort das Chinin als pulvrigen oder flockigen weissen Niederschlag; so auch die Alkalibicarbonate, jedoch in verdünnten Lösungen nur nach und nach (Unterschied von Strychnin, Brucin und Morphin). Ein Ueberschuss von Aetzammon löst Chinin. 10 Volumth. einer bei mittlerer Temp. gesättigten wässrigen Lösung des basischen Chininsulfats mit 14 Volumth. 10proc. Aetzammons gemischt geben eine klare Flüssigkeit (*G. Kerner*). — Behufs Sammlung des Chinins (und der anderen Chinaalkaloide) aus alkalischer (ammoniakalischer) Flüssigkeit kann man ausschütteln mit Amylalkohol, welches die frisch abgeschiedenen Chinaalkaloide am leichtesten und reichlichsten löst. Mit Chloroform lässt sich dasselbe Resultat erreichen. Aether löst beim Ausschütteln nur Chinin und Chinidin, Petroläther vorzugsweise das Chinin.

Das Chinin wägt man am genausten als Pikrinat, indem man das durch Aetznatron oder Aetzkali abgeschiedene Chininhydrat im Filtrum sammelt, mit wenig Wasser auswäscht und trocknet, dem Filtrat aber den etwaigen Chininrest mittelst Chloroforms oder Petroläthers durch Ausschütteln entzieht. Das vor- und nachher in dieser Art gesammelte Chinin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, aus dieser etwas sauren Lösung mit einem Ueberschuss gesättigter Pikrinsäurelösung*) ausgefällt, im tarirten Filter gesammelt und mit wenig Wasser oder nur soweit ausgewaschen, bis das Ablaufende mit Barytsalzlösung aufhört eine Reaction zu geben. Der bei sehr gelinder Wärme getrocknete oder im Wasserbade geschmolzene Niederschlag wird gewogen und ergiebt mit 0,4241 multiplicirt die Menge des anhydrischen Chinins, mit 0,49477 multiplicirt die Menge Chininhydrat ($C^{40}H^{24}N^2O^4+6HO$), mit 0,5707 multiplicirt die Menge des basischen Chininsulfats ($C^{40}H^{24}N^2O^4,SO^3+8HO$).

Chininsalze des Handels. Das in grösster Menge im Handel vorkommende Chininsalz ist das basische Sulfat, das officinelle *Chini-*

*) Gesättigte Pikrinsäurelösung bereitet man in der Weise, dass man in ein Gefäss mit z. B. 100 Gm. Wasser von mittlerer Temperatur circa 3 Gm. Pikrinsäure schüttet und während einer Stunde einige Male umschüttelt. Die Lösung lässt sich leicht von den ungelösten Krystallen decanthiren.



num sulfuricum ($C^{40}H^{24}N^2O^4,SO^3+8HO$). Dieses Salz ist besonders Verfälschungen ausgesetzt, andererseits ist in neuerer Zeit ein Fall bekannt geworden, wo es giftige Alkaloide enthielt. Es bildet leichte, sehr weisse, zarte, seidenglänzende, biegsame, locker übereinandergehäufte Nadeln oder, wenn etwas verwittert, ein sehr weisses lockeres krystallinisches Pulver, löslich in 800 Th. kaltem Wasser, auf Zusatz von wenig verd. Schwefelsäure überaus leichtlöslich in Wasser und damit eine bläulich schillernde Flüssigkeit gebend. Dieser bläuliche Schiller (Fluorescenz) erhält sich auch in der mit sehr vielem Wasser verdünnten Lösung.

Verfälschungen und Verunreinigungen sind: 1) Gyps oder vielmehr dem Chininsulfat ähnlich krystallisirtes Kalksulfat, Natronsulfat, Borsäuresalze, Ammonoxalat etc. Diese Substanzen bleiben ungelöst, wenn man 0,5 Gm. des Chininsulfats in 20 CC, absolutem Weingeist löst. Gelinde Wärme kann hierbei angewendet werden. Ein Theil dieser Substanzen ist fix und bleibt daher beim Verkohlen und Verbrennen einer Probe Chininsalz auf Platinblech als unverbrennlicher Rückstand. — 2) Feste Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, Margarinsäure, oder deren Salze mit Magnesia oder Kalkerde. Man löst 0,5 Gm. des Chininsalzes in einem Gemisch von 5 Gm. Wasser und 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung muss vollständig und klar und bläulich schillernd sein. Eine an der Oberfläche der Lösung sich ansammelnde, beim Erwärmen schmelzende und ölige Tropfen bildende Abscheidung ist eine Fettsäure. — 3) Rohrzucker, Salicin und andere Bitterstoffe. Man übergiesst 0,2 Gm. Chininsalz mit reiner farbloser conc. Schwefelsäure und rührt mit einem Glasstäbchen um. Es erfolgt bei reinem Chininsalz eine farblose Lösung, welche selbst durch Halten des Reagirglases in warmes Wasser keine Färbung annimmt. Bei Gegenwart von Salicin, Phloridzin und einigen anderen Bitterstoffen nimmt die Lösung eine rothe Farbe an, bei Gegenwart von Zucker schwärzt sie sich. — 4) Traubenzucker, Milchzucker. Die mit Aetzkali alkalisch gemachte Chininsalzlösung reducirt auch bis auf 80° C. erwärmt kalische Kupferlösung nicht. Dies geschieht bei Gegenwart der erwähnten Zuckersubstanzen. — 5) Cinchoninsulfat. Dieses fehlt in Spuren auch dem besten Chininsulfat selten, und ist dann auch nur als ein unvermeidliches Anhängsel aus der Bereitung herrührend zu erachten. Um mehr als eine Spur Chinchonin im Chininsulfat zu erkennen verfährt man in folgender Weise: In einem Reagirglase übergiesst man in der angegebenen Reihenfolge 0,2 Gm. Chininsulfat (oder ein anderes Chininsalz) mit 10 Tropf. Weingeist, 7 CC. (5 Gm.) Aether von 0,725—0,728 spec. Gew. und 4—5 Tropf. verd. Schwefelsäure. Nach genügender Mischung giebt man 20 Tropfen Wasser und 20—25 Tropfen 10proc. Aetzammon hinzu, schüttelt kräftig durcheinander und stellt eine Viertelstunde bei Seite. Es bilden sich zwei klare Flüssigkeitsschichten, wenn das Chininsalz frei von grösseren Spuren Cinchonin war, bei Gegenwart von Cinchonin lagert sich dieses in Gestallt eines weissen Staubes oder weissen Niederschlages auf der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten. Chinin ist nämlich im Aether löslich, Cinchonin nicht. Will man auch

eine Spur Cinchoninsalz nachweisen, so sind für jene 10 Tropfen Weingeist 10 Tropfen Wasser zu nehmen. Die specielle Prüfung auf Cinchonin kann unterbleiben, wenn man das folgende Verfahren einschlägt: — 6) Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin. Ein oder das andere dieser Chinarindenalkaloide ergieht sich durch folgende Probe. Man übergiesst in einem Kölbchen wenigstens 0,3 Gm. des Chininsulfats mit 30 CC. destill. Wasser von mittlerer Temperatur (16 — 18°), schüttelt kräftig durcheinander und stellt, das Schütteln bisweilen wiederholend, eine Stunde an einem Orte von mittlerer Temperatur bei Seite. Von dem Filtrat giebt man in einen Reagircylinder 5 CC. und dazu 8 CC. 10proc. Aetzammons und schüttelt kräftig durcheinander. Bei reinem basischem Chininsulfat, das auch frei von neutralem (saurem) Salze ist, erhält man nach dem Durchschütteln eine klare Flüssigkeit, an deren Oberfläche sich auch keine weisse Ausscheidungen angesammelt haben. Sind nur minutiöse Mengen obengenannter Alkaloide zugegen, so ist die Flüssigkeit zwei Minuten nach dem Durchschütteln entweder trübe oder an ihrer Oberfläche oder an ihrem Grunde haben sich Ausscheidungen angesammelt. Diese Probe ist sehr scharf, und, da Spuren Cinchonin und Chinidin den Werth des Chininsulfats kaum beeinträchtigen, dahin aufzufassen, dass statt der klaren Flüssigkeit eine schwach opalisirende als Zeichen eines guten Chininsulfats Genüge leistet. Das Chinidin ergiebt sich auch bei der Probe oben unter 5, wenn man die beiden Flüssigkeitsschichten eine Stunde stehen lässt, indem sich dann bei Gegenwart von Chinidin innerhalb der Aetherschicht an der Gefässwandung oder zwischen den Flüssigkeitsschichten Ausscheidungen bilden. Chinidin steht in seinem therapeutischen Werthe dem Chinin ziemlich nahe. — 7) Aricin, ein Alkaloid aus der falschen Chinarinde, speciell nachzuweisen, decanthirt man die unter 5 erhaltene Aetherschicht, lässt sie eintrocknen und übergiesst den Rückstand mit einer Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., in welcher sich Aricin mit intensiv grüner Farbe löst. Das Aricin ist in Aetzammon nicht unlöslich und geringe Mengen werden daher bei der Aetzammonprobe unter 6 nicht aufgefunden. — 8) Feuchtigkeit oder Wasser. Wasser lässt sich dem Chininsulfat bis zu 10 Proc. zu mischen, ohne dass diese Verfälschung in die Augen fällt oder sich durch das Gefühl zu erkennen giebt. Man legt eine thalerdicke Schicht des Chininsalzes auf eine Scheibe dünnen Fliesspapiers und drückt sie mit Kraft mittelst eines Pistills oder der unteren Fläche eines silbernen Löffels gegen die Papierfläche, welche bei Gegenwart freien Wassers nicht ermangeln wird, nass zu werden. Die Bestimmung des anhydrischen Chiningehaltes belehrt am besten über den Werth des Chininsulfats.

Das Chininhydrochlorat (*Chininum hydrochloratum*) und andere Chininsalze, im Grunde nur Gegenstand therapeutischer Spielereien, sind in ähnlicher Weise zu prüfen. In der Ammonprobe (sub. 6) sind statt 8 CC. 10proc. Aetzammons 14 CC. zu nehmen.

Das officinelle Hydrochlorat muss mindestens 80 Proc., das basische Sulfat mindestens 74 Proc., das Citrat mindestens 69 Proc. anhydrisches Chinin enthalten.

Cinchonin, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{2}$ (*Cinchoninum*), ist ein Chinaalkaloid, welches in grösster Menge (bis 3 Proc.) in den braunen Chinarinden vorkommt.

Es krystallisirt (aus einer weingeistigen Lösung) in farblosen luftbeständigen nadelförmigen Prismen des klinorrhombischen Systems, welche kein Krystallwasser enthalten, bei 220° anfangen zu sublimiren, bei 250° unter Bräunung schmelzen. Es schmeckt im trocknen Zusande sehr wenig bitter, dagegen in Lösung stark bitter. Es ist in circa 3800 Th. Wasser von mittl. Temperatur, 2500 Th. kochendheissem Wasser, in 120 Th. 90proc. Weingeist, 400 Th. absolutem Aether, 60 Th. Chloroform, nicht in kaltem jedoch in heissem Benzol löslich. Aus der erkaltenden Lösung in Benzol scheidet es krystallinisch ab. Im amorphen Zustande ist es nur unbedeutend in Petroläther löslich. In kaltem Aetzammon und in Lösungen der fixen Aetzalkalien ist es so gut wie unlöslich.

Cinchonin neutralisirt die Säuren vollständig und bildet mit mehreren derselben basische und neutrale (saure) Verbindungen, welche gut krystallisiren, stark bitter schmecken und in Wasser leichter löslich sind als die Chininsalze. Cinchoninsalzlösungen sind rechtsdrehend. — Seine wässrige schwefelsauren Lösungen fluoresciren nicht (Unterschied von Chinin und Chinidin). Die Cinchoninsalze werden im Sonnenlichte röthlich gebräunt (*Pasteur*).

Reactionen auf Cinchonin. Dieselben stimmen mit denen auf Chinin überein, es erzeugen aber — Ferrocyankalium in neutraler Lösung einen gelblich weissen, — Rhodankalium einen weissen käsigen, später krystallinischen, in der Wärme löslichen, — Platinchlorid einen citronengelben Niederschlag. — Ueberjodsäure wird zwar unter Abscheidung von Jod reducirt, jedoch giebt es mit Chlorwasser und Ammon nicht die Farbenreaction wie Chinin und Chinidin. Chlorwasser löst Cinchonin und durch Ammon entsteht in dieser Lösung ein weisser Niederschlag. — Auch die beim Chinin erwähnte Reaction durch Chlorwasser, Ferrocyankalium und Ammon ist auf Cinchonin erfolglos. — Aetzalkalien, Alkalimonocarbonate, auch Alkalibicarbonate fällen das Cinchonin als weissen, gewöhnlich pulvrigen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss des alkalischen Fällungsmittels nicht löslich oder doch beinahe unlöslich ist.

Vom Chinin und Chinidin lässt es sich durch Aether trennen, worin das Cinchonin nur wenig löslich ist, oder durch Fällung aus der sauren Lösung durch einen Ammonüberschuss, welcher ausreicht, das gegenwärtige Chinin in Lösung zu erhalten. Das Cinchonin wird entweder als solches oder auch als Pikrinat gewogen (vergl. unter Chinin S. 215). Das trockne Cinchoninpikrinat mit 0,4118 multiplicirt ergiebt den anhydrischen Cinchoningehalt.

Cinchoninsulfat, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{2},HO,SO^{3}+2HO$ (*Cinchoninum sulfuricum*) des Handels bildet ein geruchloses, sehr bitterschmeckendes, neutrales, weisses, krystallinisches Pulver oder farblose glänzende klinorrhombische Prismen, löslich in circa 60 Th. Wasser von mittl. Temp., 5 Th. Wein-

geist, 35 Th. Chloroform, nicht löslich in Aether. Verfälschungen dieses als Arzneikörper wenig gebräuchlichen Salzes sind noch nicht vorgekommen.

Cinchonidin, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{2}$. Dieses dem Cinchonin isomere Chinaalkaloid ist in einigen Chinarinden angetroffen und als Sulfat unter dem Namen *Chinidinum sulfuricum* in den Handel gebracht worden. Es ist das Chinidin der Chemiker *Winckler*, *Leers*, *Hesse*, welches durch *Pasteur* den Namen Cinchonidin erhielt. Es bildet aus Weingeist krystallisirt wasserfreie farblose glänzende Prismen mit gestreiften Flächen, welche bei 206° schmelzen und bei 190° wiederum krystallinisch erstarren. Der Geschmack ist weniger bitter als derjenige des Chinins. Es ist in circa 2000 Th. Wasser von mittlerer Temp., 12 Th. 90proc. Weingeist, 150 Th. Aether löslich und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Es neutralisirt die Säuren vollständig. Seine Salze, welche den Chininsalzen im Betreff ihrer Constitution gleichen, sind in Weingeist leicht, in Aether kaum löslich. Das neutrale Sulfat ($C^{40}H^{24}N^{2}O^{2}$,HO,SO^{3}+6HO) ist in 100 Th. Wasser löslich.

Die Reactionen auf Cinchonidin sind in Bezug auf die Reaction auf die anderen Chinaalkaloide nicht abweichend charakterisirt und stimmen mit denen auf Cinchonin im Ganzen überein.

Chinidin, $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$ (*Chinidinum*) ist ein Chinaalkaloid, welches besonders neben Chinin und Cinchonin in den echten Chinarinden, in grösster Menge in den Pitoyarinden (bis 1,5 Proc.) angetroffen wird. Es ist auch ein Bestandtheil des Chinoidins. Dieses dem Chinin isomere Alkaloid wurde von *van Heijningen* Beta-Chinin, von *Hesse* Conchinin; von *Pasteur* Chinidin, von anderen Chinotin, Cinchotin, Pitayin genannt.

Das, was von *Winckler*, *Leers*, *Hesse* Chinidin genannt wurde, nennt Pasteur Cinchonidin und das Chinidinsulfat des Handels ist auch gewöhnlich Cinchonidinsulfat. Das Chinidin krystallisirt aus Weingeist, Aether, auch aus Wasser mit 5HO, in glänzenden farblosen Prismen des klinorrhombischen Systems. Es schmeckt sehr bitter, ist in 2000 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in 750 Th. Wasser von 100°, in 26 Th. 80proc. Weingeist, in 4 Th. kochendem absolutem Weingeist, in 30 Th. Aether löslich. Das amorphe Chinidin ist nicht unlöslich in Petroläther.

Chinidin neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit meist gut krystallisirende Salze, von welchen die schwefelsaure wässrige Lösung wie die schwefelsauren Chininlösungen bläulich fluoresciren. Das basische Chinidinsulfat löst sich in circa 100 Th. Wasser von mittl. Temp. Chinidinlösungen sind rechtsdrehend.

Das Verhalten des Chinidins gegen Reagentien ist dasselbe wie des Chinins und nur dadurch, dass es 1) in seiner (genau) neutralen Lösung mit Jodkalium einen starken weissen Niederschlag giebt, und 2) dass es

auch aus der schwach sauren schwefelsauren Lösung durch Kalibichromat gefällt wird, ist es leicht vom Chinin zu unterscheiden.

Natronbicarbonat fällt in der Kälte das Chinidin nicht, jedoch in der Siedhitze des Wassers.

Chinarinden. Bestimmungen des Alkaloidgehaltes der Chinarinden. Die Chinarinden haben je nach Alter und Abstammung einen verschieden grossen Alkaloidgehalt, durch welchen ihr Handels- und therapeutischer Werth bedingt ist. Den grösseren Chiningehalt findet man bei den gelben Rinden, wie der Calisaya-, Cartagena-, Bogota-Rinde etc.. Die Rinden des Stammes, also die stärkeren und dickeren Rinden, sind chininreicher als die Rinden der Zweige, also die dünneren Rinden. Klima und Boden sind ebenfalls auf den Alkaloidgehalt, besonders den Chiningehalt von auffallendem Einfluss. Die Rinden der Cinchonen, welche z. B. in Südamerika vorwiegend Chinin enthalten, erweisen sich von denselben in Ostindien gezogenen Cinchonen vorwiegend cinchonidinhaltig. Auch das Sonnenlicht oder die Besonnung hat eine auffallende Wirkung, indem es den Chiningehalt herunterdrückt und den Chinidin- und Cinchonidin-Gehalt vermehrt, sowohl in der auf dem lebenden Cinchonenstamme noch sitzenden, wie in der vom Stamme gesonderten Rinde. Durch Versuch ist constatirt, dass die vor Lichteinfluss geschützte Rinde am lebenden Stamme die grössere Menge Alkaloid bereitet. Endlich ist auch der Lufteinfluss von nicht wohlthätigem Einfluss, indem der Alkaloidgehalt einer über Jahr und Tag gelagerten Rinde ein geringerer geworden ist.

Nach *Delondre* und *Bouchardat* geben folgende Chinarinden des Handels Chinin- und Cinchoninsulfat aus:

	Chininsulfat.	Cinchoninsulfat.
Calisaya-China, platte Stücke	3,0—3,2	0,6—0,8
„ „ gerollte „	1,5—2,0	0,8—1,0
Carabaya-China, platte „	1,5—1,8	0,4—0,5
Cusco-China	0,4	1,2
Huanoco-China, platte „	0,6	1,2
„ „ gerollte „	0,2	0,8—1,0
Jaën-China	0,4	1,0
Rothe China	2,0—2,5	1,2
Blassrothe China	1,5—1,8	0,5—0,6
Graue Loxa-China	0,2	1,0
Condaminea-China	0,8	0,6
Gelbe China von Guajaquil	0,3—0,4	3,0
Bogota-China	3,0—3,2	0,3—0,4
Pitaya-China	2,0—2,5	1,0—1,2
Harte Cartagena-China	2,0	
Rosenrothe „ „	1,8	0,4
Maracaibo-China aus Neugranada	1,0—1,2	0,2—0,3.

In Cabinettsstücken unbedeckter Calisaya fand ich bis zu 4 Proc.

Alkaloid, und zwar 2,7 Proc. trocknes Chinin, 1,2 Proc. Cinchonin. Eine gute unbedeckte Calisaya des Handels enthält durchschnittlich 3 Proc. Alkaloid. *J. Broughton*, von der englischen Regierung nach Ootacamund, dem Mittelpunkte der ostindischen Chinapflanzungen in den Nilagiris, gesandt erwähnt eine schmalblättrige Cinchone dieser Pflanzungen, welche er *Cinchona mirabilis* nennt, deren Rinde im Jahre 1870 einen Alkaloidgehalt von 13,5 Proc. ergeben habe. Die Rinde derselben Cinchone von 8—9 Fuss Höhe ergab 1869 nach *Broughton* einen Chiningehalt von fast 7 Proc.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes. Dieselbe besteht im Allgemeinen darin, dass man die gepulverte Chinarinde mit Wasser, welches circa 1 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure enthält, auskocht und extrahirt, den Auszug auf ein geringeres Volum eindampft, erkalten lässt, filtrirt, mit einem geringen Aetzkaliüberschuss versetzt, zweimal mit Chloroform ausschüttelt und die Chloroformlösung bei gelinder Wärme eintrocknet und einige Stunden im Wasserbade austrocknet. Das Gewicht des getrockneten Verdampfungsrückstandes repräsentirt den Alkaloidgehalt der Rinde. Um seinen Gehalt an Chinin und Chinidin zu bestimmen, löst man ihn in stark verd. Schwefelsäure, fällt ihn mit Aetzalkali und schüttelt mit Aether aus, welcher vorzugsweise das Chinin und Chinidin löst.

Das Schwierigste und Langdauernde sind bei Untersuchungen der Chinarinden die Filtrationen der Chinaauszüge. Um dieselben zu einer schnellen Filtration geschickt zu machen, und sie von einem bestimmten Chinagehalt darzustellen, verfährt man (nach *Hager*) wie folgt: **1)** In ein geräumiges porcellanenes und genau tarirtes Kasserol giebt man 16 Gm. gepulverte (grobgepulverte) Chinarinde, 280 CC. heisses Wasser und 25 CC. 90proc. Weingeist, kocht circa 8 Minuten, setzt dann 25 CC. verd. Schwefelsäure (von 1,115 spec. Gew. oder 16,6 Proc. Säurehydratgehalt) dazu und kocht solange, bis die Flüssigkeit circa auf $^1/_2$ Volum reducirt ist. Man stellt das Kasserol mit seinem Inhalt bis zum vollständigen Erkalten bei Seite und vermischt die Flüssigkeit dann unter Umrühren mit einer kalten Lösung von 8 Gm. Bleizucker in circa 30 CC. Wasser. Hierauf mischt man noch soviel kaltes Wasser hinzu, dass das Gewicht des Kasserolinhaltes genau 190 Gm. beträgt. Nach Verlauf einer halben bis ganzen Stunde giebt man den Kasserolinhalt in ein trocknes Filter, welches aus einer 15,5 Centim. im Durchmesser haltenden Papierscheibe gefaltet ist. Die ersten 2—3 CC. filtrirender Flüssigkeit sind gemeinlich trübe und müssen daher besonders aufgefangen und auf das Filter zurückgegossen werden. Das Filtrat von der Farbe des Weissweines enthält in je 100 CC. (oder 104 Gm.) das Alkaloid aus 10 Gm. Chinarinde. Man fällt aus der Flüssigkeit die Alkaloide entweder mit Pikrinsäurelösung und wägt sie als Pikrinate (vergl. die weiter unten angegebene Methode) oder man fällt mit Aetzkali, sammelt und trocknet die gefällten Alkaloide, löst sie dann in kalter verd. Schwefelsäure, filtrirt und fällt sie nochmals mit Alkali, einen Ueberschuss vermeidend, aus*), oder man sammelt die ausgeschiedenen

*) Die durch Alkali gefällten und getrockneten Chinaalkaloide sind hier

Alkaloide durch Ausschütteln mit Chloroform oder Amylalkohol, oder man fällt mit einem starken Ueberschuss (30 CC. 10proc.) Aetzammon (der Ammonüberschuss löst das Chinin). Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, wäscht ihn mit 2,5proc. Aetzammon aus und trocknet ihn, um ihn als Cinchonin zu wägen. Das ammoniakalische Filtrat wird auf circa ein halbes oder ein Drittel-Volum abgedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer gemacht, erkalten gelassen, filtrirt und entweder mit Aetzkali oder mit Pikrinsäure ausgefällt und so behandelt wie S. 215 angegeben. Dieses Pikrinat, mit 0,424 multiplicirt, ergiebt das Gewicht des anhydrischen Chinins. — Eine andere, ebenfalls von *Hager* angegebene Methode der Alkaloidbestimmung für pharmaceutische Zwecke ist folgende:

2) In einem porzellanenen Kasserol werden 10 Gm. Chinarinde, grob oder fein gepulvert, mit circa 130 Gm. (oder CC.) Wasser übergossen und nach der Mischung noch mit 30 Tropfen Kalilauge von circa 1,3 spec. Gew. versetzt. Man bringt das Gemisch in gelindes Kochen und erhält es darin unter bisweiligem Umrühren mit einem Glasstabe 15 Minuten hindurch. Dann giebt man 17 Gm. (oder 16 CC.) verdünnter Schwefelsäure (1,115 spec. Gew.) dazu und setzt das Kochen bei feingepulv. China 15, bei grobgepulv. aber 20 Minuten fort. Man lässt nun erkalten, giebt das Ganze in ein Cylinderglasmaass und mischt noch so viel Wasser hinzu, dass Flüssigkeit und Rindentheile ein Vol. von 110 CC. einnehmen. Aus einer Fliesspapierscheibe von 10,5—11,0 Centim. Durchmesser erhält man ein Filter, in welchem jene 110 CC. Platz haben. Man filtrirt und fängt das Filtrat in einem Cylinderglasmaasse auf. Das Volum des freiwilligen Filtrats (gewöhnlich 60 Gm. oder CC.) wird notirt und nun mit 50 CC. einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung vermischt. Nach halbstündigem Stehen sammelt man den Niederschlag in einem tarirten und ausgetrockneten Filter, wäscht ihn mit Hilfe eines Salleron-Tropfglases bis zur völligen Beseitigung der Schwefelsäure aus und trocknet ihn sammt Filter zwischen Fliesspapier in der Wärme des Wasserbades. Man multiplicirt das Gewicht des getrockneten Pikrinats mit Rücksicht auf verunreinigende Bestandtheile mit 0,42, um das Gewicht der anhydrischen Alkaloide (Chinin, Chinidin, und Cinchonin), enthalten in 60 CC. der Abkochung oder in 6 Gm. der Chinarinde enthalten, zu erfahren.

Dass man nach dem Kochen mit Kalihydratlösung und nach dem Zusatze der Säure den über der Flüssigkeit durch Abtrocknung gebildeten Rand (!) im Kasserol mit dem Glasstabe abreiben und dem Flüssigen untermischen muss, dass die Masse im Filter zu rütteln und sanft zu

---

stark graubraun gefärbt. Um sie rein und fast farblos zu machen, ist es nothwendig sie vollständig im Wasserbade trocken zu machen, dann in verd. Schwefelsäure zu lösen, die Lösung zu filtriren und nochmals mittelst Alkalis zu fällen.

drücken ist, um die Filtration bis auf 60 CC. zu vervollständigen, sind Sachen, welche nicht übersehen werden dürfen.

Wird nur die Bestimmung des Chiningehaltes bezweckt, so dampft man den nach der einen oder der anderen Methode erlangten und filtrirten Chinaauszug in gelinder Wärme auf $^1/_3$ Volum ein, lässt erkalten, filtrirt und schüttelt nach Zusatz von einem geringen Ueberschuss Aetzkali oder Ammon zweimal mit Aether aus, welcher hauptsächlich das Chinin löst. Der Verdunstungsrückstand der Aetherlösung (in einem tarirten Glasschälchen mit senkrechter Seitenwandung) giebt mit 0,98 multiplicirt den durchschnittlichen Chininhydratgehalt an.

Durch Chinioidin reichhaltig gemachte Chinarinde. Chinarinde von geringem Werth ist mit Chinioidinacetatlösung besprengt und mit Chinapulver bestäubt im Handel vorgekommen. Es ist eine solche Waare, wenn sie statt der Calisayarinde verkauft wird, ein Betrug. Der Nachweis ergiebt sich, wenn man den sauren Auszug mit Kalihydrat fällt, den Niederschlag trocknet, in verdünnter Schwefelsäure wiederum löst und nochmals mit Kalihydrat ausfällt. Der getrocknete Niederschlag ist braun. Diese Procedur beansprucht jedoch fast zwei Tage. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man 5 Gm. der grobgepulv. Chinarinde mit 20 CC. kaltem Wasser, welchem man 2 CC. verdünnte Schwefelsäure (1,115 spec. Gew.) zugesetzt hat, anreibt und nach genau 20 Minuten in ein kleines Filter bringt. Durch Auftropfen von 5 CC. Wasser deplacirt man einen Theil des kalten Auszuges. Von dem Filtrat giebt man zuerst einige CC. in einen engen Reagircylinder und setzt mit Hilfe eines Glasstabes 1—2 Tropfen Aetzammon zu, so dass eine leichte Trübung entsteht, welche man durch Zusatz einiger Tropfen des sauren filtrirten Chinaauszuges wiederum zum Verschwinden bringt (was jedoch nicht ganz vollständig zu erreichen ist), um eine ziemlich neutrale oder doch nur sehr wenig saure Lösung herzustellen. Auf die Oberfläche dieser fast neutralen klaren (oder doch ziemlich klaren) Flüssigkeit lässt man mit Hilfe eines Glasstabes 2—5 Tropfen gesättigten Phenolwassers behutsam niederfliessen. Bei Gegenwart von Chinioidin entsteht eine weissliche dichte Trübung an der Stelle, wo sich beide Flüssigkeiten berühren. Schüttelt man, und die Trübung verschwindet, so setzt man wieder einige Tropfen Phenolwasser mit gleicher Vorsicht hinzu, um dieselbe Reaction aufs Neue hervorzurufen. Giebt man nun mehrere CC. Phenolwasser hinzu, so wird die Mischung je nach der Menge gegenwärtigen Chinioidins anhaltend milchig oder nur undurchsichtig trübe. Andererseits giebt man von dem neutralgemachten Chinafiltrat 1—2 Tropfen in eine ruhende Schicht Phenolwasser. Bei Gegenwart von Chinioidin sieht man diese Tropfen begleitet von trüben Wolkenstreifen zu Boden sinken und dort eine trübe Schicht bilden. Ist die Rinde nicht mit Chinioidin überladen, sie stammt aber aus einer alten Lagerung, so bemerkt man unter denselben Umständen ein leichtes Wölkchen von Trübung, welches aber nie so dicht ist, dass die Durchsichtigkeit dadurch ganz gestört wird. Mit einem durch Wärme oder Kochung bewirktem Auszuge der China kann diese Reaction

nicht vorgenommen werden, da sie dann auch bei reiner China als stärkere Trübung auftritt.

Chinoidin, **Chinioidin** (*Chinoidinum*, *Chinioideum*) ist ein Nebenprodukt der Chininfabrikation und besteht zum Theil aus amorphen Umwandelungsprodukten der Chinaalkaloide, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und einer braunen, noch nicht bestimmten alkaloidischen Substanz in abwechselnden Verhältnissen. Es ist ein Arzneimittel, besonders ein Fiebermittel, dessen Preis zu Zeiten herrschender kalter Fieber bedeutend zu steigen pflegt und welches daher nicht selten Verfälschungen ausgesetzt ist. Im Handel unterscheidet man ein *Chinoidinum purissimum* und ein *Ch. depuratum* oder gereinigtes. Nur die erstere Waare ist als Arzneisubstanz brauchbar, denn die andere ist trotz der Bezeichnung „gereinigt" eine schmutzige und unreine Waare, deren therapeutischer Werth sich zu dem des *purissimum* durchschnittlich wie 4 : 7 verhält, welche auch als eine bequeme Niederlage für Verfälschungsmittel verschiedener Art angesehen wird. Der Nachweis dieser Verfälschungen ist übrigens nur bei der *Purissimum*waare möglich.

Das höchstreine Chinoidin bildet trockne, spröde, wie Harz glänzende, braune Massen, gewöhnlich in 3—4 Centim. dicke Cylinder geformt. Es ist in Weingeist leicht, klar und mit brauner Farbe löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Chloroform löst es zum grösseren Theile, jedoch trübe und mit röthlich brauner Farbe. Aether löst gewöhnlich nur eine Spur und bleibt klar und farblos, nimmt jedoch einen bitteren Geschmack an. Wässrige verdünnte Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure lösen es in der Kälte allmählig, beim Erwärmen schnell und ergeben eine klare braune Lösung, welche mit einem Ueberschuss verdünntem Aetzammon versetzt einen weissbräunlichen, bald beim Durchschütteln scheinbar eine harzige Masse bildenden und zusammenbackenden Niederschlag giebt. Der Niederschlag knetet sich zwischen den genässten Fingern wie eine Bleipflastermasse und bildet eine zähe weissgrau-bräunliche Substanz. Das in Säuren gelöste Chinoidin giebt dieselben Reactionen wie das Cinchonin, hat aber die Eigenthümlichkeit in concentrirter saurer Lösung, besonders schwefelsaurer, und in verd. neutraler Lösung durch Phenolwasser weiss getrübt zu werden. Auch wird der Phosphomolybdänsäureniederschlag durch Aetzammonüberschuss schmutzig blau gefärbt.

Prüfung. 1) Man löst 1 Gm. des Chinoidins in einer Mischung aus 8 CC. wasserfreiem Weingeist und 2 CC. Chloroform. Die Lösung erfolgt leicht und ist klar und braun. Was sich nicht löst, kann bestehen in: Zucker, Gummi, Dextrin, Pflanzenextrakte, welche als Verfälschungen dienen. Stammt das Unlösliche (wie beim *Chinoid. depuratum*) aus der Chininbereitung, so wird es mit Weingeist abgewaschen sich in Wasser unlöslich erweisen. — 2) Man übergiesst 1 Gm. zerriebenes Chinoidin und 1 Gm. kryst. Oxalsäure mit 20 CC. dest. Wasser. Reines Chinoidin löst sich klar und mit brauner Farbe. Bei einer Verfälschung mit Aloë, Aloëextrakt oder Harz ist die Lösung trübe oder hat einen Bodensatz. Man sammelt das Ungelöste in einem nassen Filter, wäscht es mit Oxalsäure-

lösung aus, macht es vollständig trocken, untersucht es auf Aloë (löst sich in Aetzammon, nicht in Chloroform, klar und gelbbraun auf), und auf Harz (löslich in Chloroform). Das Filtrat wird mit einem gleichen Volum Aetzammon gemischt, kräftig durchschüttelt und nach 15 Minuten filtrirt. Bei reinem Chinoidin ist das Filtrat fast farblos, bei Gegenwart von Aloë, Pflanzenextrakt etc. gelb oder gelbbraun oder braun gefärbt. Diesem Filtrate lässt sich durch Ausschütteln mit Chloroform der Rest Chinaalkaloidgehalt entziehen, um es dann näher auf das, was es gelöst enthält, zu untersuchen.

Das sogenannte depurirte Chinoidin giebt mit saurem Wasser und Weingeist dunkle, fast schwarzbraune und trübe Lösungen und ist nicht nur als eine schlechte, sondern auch stets als eine verdächtige Waare anzusehen.

Paytin ($C^{42}H^{24}N^{2}O^{2}$), unlängst von *O. Hesse* in einer weissen, aus Payta (Peru) gekommenen Chinarinde aufgefunden, bildet farblose Krystalle ($C^{42}H^{24}N^{2}O^{2}$,2HO), wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumäther löslich, von alkalischer Reaction (sättigt aber die Säuren nicht vollständig). Das Hydrochlorat ist in 16 Th. Wasser löslich. — Es wird durch Jodkalium wie Chinidin gefällt. — Platinchlorid giebt unter Umständen eine blaue, — Goldchlorid stets eine purpurrothe Färbung oder solchen Niederschlag. — In saurer Lösung vorsichtig mit Chlorkalklösung gemischt, entwickelt sich nach einander eine dunkelrothe, tief blaue, endlich blass gelbe Färbung, aus welcher sich ein weisser amorpher Körper absondert. Concentrirte Salpetersäure löst das Paytin anfangs farblos, aber bald wird die Lösung granatroth, zuletzt gelb.

Caffeïn, Coffeïn, Theïn ($C^{8}H^{5}N^{2}O^{2}$) ist eine schwache alkaloidische Base, welche bis zu 1 Proc. in den Kaffeebohnen, bis zu 2,5 Proc. im chinesischen Thee, bis zu 1,5 Proc. im Paraguaythee, bis zu 6 Proc. in der Guarana und einigen Theilen weniger anderer Pflanzen vorkommt. Künstlich kann es aus dem Theobromin dargestellt werden. Es krystallisirt wasserfrei oder mit 2 Aeq. Wasser, und bildet sehr weisse, seidenglänzende lange biegsame nadelförmige Krystalle, welche in circa 90 Th. kaltem, 15 Th. kochendem Wasser, in 30 Th. starkem Weingeist, 500 Th. Aether und in 5 Th. Chloroform löslich sind, nicht alkalisch reagiren, einen unbedeutenden bitteren Geschmack haben und geruchlos sind. Beim Erhitzen schmilzt das Caffeïn bei ungefähr 200° und sublimirt unzersetzt in zarten federartigen Krystallen. Der Dampf ist geruchlos.

Es sind mehrere Salzverbindungen des Caffeïns bekannt, jedoch vermag es nicht starke Säuren vollständig zu sättigen. Seine Salze reagiren daher meist sauer.

Reactionen auf Caffeïn. — Jodjodkalium erzeugt in der säurefreien Caffeïnlösung keine, in der mit Schwefelsäure sauer gemachten Lösung eine dunkelbraune Fällung, — Phosphomolybdänsäure einen gelblichen, in Aetzammon klar und farblos löslichen Niederschlag. — Kaliumbichromat, — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid bewirken in neutraler und saurer Lösung keine Fällung. —

Quecksilberchlorid, — Platinchlorid, — Goldchlorid bewirken keine Veränderungen und erst nach 10—20 Stunden scheiden sich krystallinische Gebilde ab. — Pikrinsäure bewirkt nur in der mit Schwefelsäure stark sauer gemachten Lösung einen gelben Niederschlag. — Phenolwasser, — Bromwasser sind indifferent. — Gerbsäure erzeugt in neutraler und saurer Lösung einen starken weisslichen Niederschlag. — Ammon, die fixen ätzenden und kohlensauren Alkalien bewirken keine Fällung, wirken vielmehr lösend auf Caffeïn. — Das Caffeïn löst sich in conc. Schwefelsäure, wie auch in conc. Salpetersäure farblos auf. — Wird die mit wenig Salpetersäure bewirkte Lösung vorsichtig eingedampft, oder wird Caffeïn mit Chlorwasser (nach *Schwarzenbach*) eingetrocknet, und bringt man den befeuchteten Rückstand in eine Ammonatmosphäre, so färbt er sich schön purpurroth (ebenso Theobromin). — Aus seinen neutralen und sauren kalten Lösungen wird das Caffeïn durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform, Amylalkohol, Benzin vollständig ausgezogen (Theobromin wird in der Kälte nicht dadurch aufgenommen. *Dragendorff*). Aus den Lösungen in Chloroform, Benzin etc. krystallisirt es leicht und schön.

Caffeïn ist kein giftiges Alkaloïd, jedoch bewirkt es in Gaben zu 0,5 Gm. bedenkliche Vergiftungserscheinungen. Aerzte geben es bis zu 0,2 Gm. pro dosi. Es ist im Blute und im Harne nachweisbar.

Theobromin ($C^{14}H^{8}N^{4}O^{4}$) ist ein dem Caffeïn sehr ähnliches Alkaloid, welches in den Cotyledonen der Cacaobohnen bis zu 1,5 Proc., in den Schalen der Cacaobohnen bis zu 0,6 Proc. angetroffen wird. Es bildet ein neutrales, weisses, aus rhombischen Krystallnadeln bestehendes Pulver, löslich in circa 750 Th. kaltem, in 75 Th. heissem Wasser, in 1500 Th. kaltem und 50 Th. heissem Weingeist und nur in Spuren in Aether. Chloroform löst es leichter, weniger leicht Amylalkohol, Benzol sehr schwer und Petroleumäther gar nicht. In ammoniakalischem Wasser ist das Theobromin um vieles leichter löslich als in reinem Wasser. Die Reactionen auf Theobromin weichen nicht wesentlich von denen auf Caffeïn ab, nur sind Niederschläge und Trübungen wegen der geringen Löslichkeit des Alkaloids in Wasser auch geringer. — Wird es in Wasser zertheilt mit wenig Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure langsam bis zum Aufkochen erwärmt, so findet Kohlensäureentwickelung statt und das Filtrat ergiebt 1) Ammon auf Zusatz von Aetzkali, 2) Schwefel auf Zusatz von Schwefelwasserstoff, 3) färbt es auf die Haut gestrichen diese purpurroth und 4) wird es mit etwas gebrannter Magnesia gemischt indigblau, durch Magnesiaüberschuss aber wieder entfärbt.

Piperin ($C^{34}H^{19}NO^{6}$) ist ein schwach basisches Alkaloid, welches im schwarzen, weissen und langen Pfeffer des Handels, im westafrikanischen schwarzen Pfeffer (den Früchten von *Cubeba Clusii* Miq.), so wie in wenigen anderen Vegetabilien vorkommt. Im Pfeffer ist es durchschnittlich zu 2,5 Proc. enthalten. Es krystallisirt in farblosen (nicht selten gelblichen), glänzenden vierseitigen prismatischen Krystallen, ist ohne Ge-

schmack, wenn unrein von etwas brennendem Geschmack, ohne Geruch und reagirt nicht alkalisch. In Wasser, selbst in heissem Wasser, so auch in mit Säure versetztem Wasser ist es nur in Spuren löslich, in kochendem Wasser schmilzt es und erstarrt zu einer harzähnlichen Masse. Sein hauptsächlichstes Lösungsmittel ist Weingeist, von welchem es ungefähr 30 Th. erfordert. Es ist ferner in 90 Th. Aether, aber auch in Chloroform, Benzol, flüchtigen Oelen, Benzin löslich.

Verdünnte mineralische und organische Säuren lösen es nur wenig, überhaupt sättigt es diese Säuren nicht; einfache Piperinsalze sind daher nicht gekannt, es geht aber als Chlorid mit einigen Metallchloriden Doppelverbindungen ein.

Reactionen auf Piperin. Scharf unterscheidende Reactionen auf Piperin scheint es nicht zu geben, nur die unbedeutende Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren, die Geschmacklosigkeit, das Schmelzen in kochendem Wasser und die Entwickelung von Piperidin daraus lassen es zunächst von den anderen Alkaloiden unterscheiden. — Jodjodkalium erzeugt in seiner wässrigen, schwach sauren (immer nur äusserst dünnen) Lösung eine braune, — Phosphomolybdänat eine gelbweissliche Trübung, welche auf Aetzammonzusatz unter Farblosigkeit der Flüssigkeit verschwindet. — Kaliumquecksilberjodid giebt eine gelbweissliche Trübung. — Pikrinsäure bewirkt kaum eine, — Kalibichromat und — Gerbsäure gar keine Trübung oder Fällung. — Phenolwasser erzeugt eine opalisirende Trübung. — Bromwasser erzeugt in der zum Theil durch Weingeist bewirkten Lösung einen gelblichen Niederschlag. — Aetzalkali und Ammon bewirken kaum eine Trübung, fällen jedoch aus der zum Theil weingeistigen Piperinlösung rein weiss. — Conc. Salpetersäure verwandelt es bei geringer Wärme in ein gelbrothes Harz, welches sich mit Aetzkalilauge übergossen blutroth färbt und dann gekocht Piperidingeruch (einen gleichzeitig ammoniakalischen und pfefferartigen Geruch) entwickelt. In ein Reagirglas giebt man das fragliche Alkaloid, übergiesst mit einigen Tropfen conc. Salpetersäure, erwärmt gelinde, wo sich dann die oxydirende Einwirkung von selbst vollzieht. Nach dem Erkalten giebt man ein vielfaches Volum circa 10proc. Kalilauge hinzu und erhitzt zum Kochen, um die Farbenreaction und den Geruch des entwickelten Piperidins zu erkennen oder letzteres aufzufangen und durch seine Reactionen nachzuweisen (vergl. Piperidin). — Durch Kochen mit weingeistiger Aetzkalilösung zerfällt das Piperin (nach *v. Babo* und *Keller*) in Piperidin und Piperinsäure.

Piperin ist nicht giftig, kann aber bei forensischen Untersuchungen dem Analytiker in den Weg kommen.

Piperidin ($C^{10}H^{11}N$), eine bei 106⁰ siedende, stark basische Flüssigkeit, entsteht entweder durch trockne Destillation aus Piperin mit der dreifachen Menge Aetzkalk, oder durch längeres Kochen des Piperins mit weingeistiger Kalilösung, oder endlich durch Kochen des harzähnlichen Productes aus der Einwirkung conc. Salpetersäure auf Piperin mit wässriger Kalilauge. In einem geräumigen Kölbchen übergiesst man das Piperin mit wenig conc. Salpetersäure und erwärmt gelind, wodurch die Reaction

unter Entwickelung von Untersalpetersäuredämpfen von selbst vor sich geht. Hat diese Reaction trotz gelinden Anwärmens aufgehört, setzt man noch einige Tropfen Salpetersäure hinzu und wärmt wieder gelind an. Dies wiederholt man einige Male, bis das Piperin in die rothe harzähnliche, in der warmen Flüssigkeit in dunklen Tröpfchen herumschwimmende Masse verwandelt ist. Nach dem Erkalten giebt man einen Ueberschuss 10—15proc. Aetzkalilösung dazu, setzt auf das Kölbchen ein Gasleitungsröhrchen mit einer kugligen Erweiterung im äusseren Schenkel und legt eine Flasche mit Absorptionswasser so vor, dass die Oeffnung des Gasleitungsrohres nur das Niveau des Absorptionswassers berührt oder dadurch abgeschlossen wird. Durch vorsichtiges Erhitzen des Kölbchens und gelinde Kochung des Inhaltes desselben wird der Piperidindampf entwickelt und von dem Absorptionswasser mit einiger Vehemenz aufgenommen. Diese Flüssigkeit, in welcher sich beim Stehen oft farblose nadelförmige Krystallchen bilden, giebt nun folgende Reactionen: — Jodjodkalium erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag, — Phosphomolybdänsäure einen hellgelben Niederschlag, welcher durch überschüssiges Aetzammon gelöst wird und eine hellblaue klare Flüssigkeit giebt. — Kaliumkadmiumjodid bewirkt eine gelatinöse — und Kaliumquecksilberjodid eine weisse, in verdünnter Schwefelsäure leichtlösliche Fällung, oder beide Reagentien bewirken in der vorher sauer gemachten Lösung keine Fällung. — Quecksilberchlorid bewirkt einen weissen Niederschlag. — Platinchlorid, Goldchlorid, Rhodankalium sind ohne Einwirkung. — Gerbsäure erzeugt einen weisslichen, durch freie Mineralsäuren leicht verschwindenden Niederschlag. — Pikrinsäure erzeugt eine schnell vorübergehende Trübung, auf Zusatz von einem starken Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure erfolgt aber ein gelber Niederschlag. — Phenolwasser bewirkt keine Veränderung. — Bromwasser bewirkt eine gelbliche vorübergehende Trübung. — Mit Silbernitrat entsteht ein graubräunlicher Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Aetzammon löst und nun gekocht reducirtes Silber fallen lässt.

Alkaloïde im Allgemeinen. Die Erkennung der Alkaloïde ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Um nun eine vergleichende Uebersicht ihrer unterscheidenden Reactionen zu finden, hielt ich folgende Notizen unter ein gesondertes Rubrum zu stellen für nothwendig.

A. Reaction mit **Phosphomolybdänsäure** oder **Natronphosphomolybdänat**, welche beide Reagentien S. 35 und 36 Bd. I. in Betreff ihrer Bereitung erwähnt sind, welche im Uebrigen eine und dieselbe Reaction mit den Alkaloïden erzeugen. Die neutrale oder mässig saure Alkaloidlösung wird mit dem Reagenz versetzt. Es entsteht ein amorpher, meist gelber Niederschlag bei:

Aconitin	Bebeerin	Caffeïn
Anilin (schnell blau werd.)	Berberin	Chinin (weissgelb)
Atropin	Brucin (fahlgelb)	Chinolin

Cinchonin (weissgelb)	**Emetin**	**Piperin (braungelb)**
Codeïn (braungelb)	**Jervin**	**Solanin (citronengelb)**
Colchicin	**Methylamin**	**Strychnin (weissgelb)**
Coniin	**Morphin**	**Theobromin**
Daturin	**Narcotin (braungelb)**	**Veratrin.**
Delphinin (graugelb)	**Nicotin**	

Dieser gelbe Niederschlag alsbald oder nach Verlauf von 10 Minuten färbt sich auf Zusatz von einem starken Ueberschuss Aetzammonflüssigkeit blau, gewöhnlich unter Lösung des Niederschlages:

Aconitin.

Anilin (wird ohne Ammon schnell blau und löst sich in Ammon dunkelblau).

Bebeerin.

Berberin

Colchicin (mässig blau; nach einer halben Stunde klar und schwach grünlich).

Coniin (blassblau oder grünlich blau. Wird wenig gelöst. Gegen weisses Papier zu betrachten. Nach einer halben Stunde Flüssigkeit klar und farblos mit schwerem hellblauem Bodensatz).

Morphin (dunkelblau, nach einer halben Stunde farblose Flüssigkeit mit geringem schwerem dunkelblauem Bodensatz).

Nicotin.

Opiumalkaloide (blau, nach einer halben Stunde blass graublauer Bodensatz; darüber stehende Flüssigkeit klar und gelbbräunlich).

Physostigmin (dunkelblau).

Piperidin (hellblau und klare Lösung).

Durch Ammonüberschuss wird die Flüssigkeit sammt gelbem Niederschlag farblos und klar bei: Atropin, Brucin, Solanin, Strychnin, oder es entsteht Farblosigkeit neben einer weisslichen flockigen Fällung bei Chinin, Cinchonin, Veratrin.

Digitalin und Helleboreïn, zwei Nichtalkaloide, geben mit Phosphomolybdänat ebenfalls gelbe Niederschläge. Beim Erwärmen des Digitalinniederschlages löst sich dieser mit intensiv grüner Farbe und Aetzammon färbt ihn dunkelblau.

B. Kaliumquecksilberjodid fällt nicht, wenigstens nicht aus verdünnten Lösungen: Caffeïn, Colchicin, Theobromin, (Digitalin). Ein Ueberschuss des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da einige entsprechende Niederschläge sich darin lösen. Der Niederschlag bei Nicotin ist charakteristisch, vergl. S. 153.) Der Coniinniederschlag verhält sich (nach *Dragendorff*) ähnlich.

Dieses von *Mayer* empfohlene Reagens bereitet man aus 13,55 Gm. Quecksilberchlorid, 50 Gm. Jodkalium in destill. Wasser bis zur Auffüllung eines Liters. Jeder CC. dieser Titerflüssigkeit fällt nach *Mayer* aus:

Aconitin	0,0268 Gm.	Chinin	0,0108 Gm.
Atropin	0,0145 „	Chinidin	0,0120 „
Brucin	0,0233 „	Cinchonin	0,0102 „

Coniin . . .	0,00416 Gm.	Nicotin . .	0,00405 Gm.
Morphin . .	0,02000 „	Strychnin . .	0,01670 „
Narcotin . .	0,02130 „	Veratrin . .	0,02690 „

Die Titrirung hat ihre Schwierigkeiten, weil der Niederschlag sich nur langsam absetzt. Jedenfalls ist die Fällung in einer nur schwach schwefelsauren oder salzsauren Lösung vorzunehmen, nach jedem Zusatz der Reactionsflüssigkeit stark zu schütteln, absetzen zu lassen, von der klaren Flüssigkeit ein Tropfen auf eine blaue oder schwarze Glastafel zu setzen und mit einem Tropfen des Reagens zu mischen. Aus der hier erfolgenden Trübung lässt sich ein Schluss auf einen weiteren grösseren oder kleineren Zusatz des Reagens zur Alkaloidlösung machen.

C. Kaliumcadmiumjodid (von *Marmé* zuerst angegeben) erzeugt in der durch Schwefelsäure schwach angesäuerten Alkaloidlösung weissliche, graugelbliche oder gelbliche Niederschläge, welche unlöslich in Aether, leichtlöslich in Weingeist, auch löslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sind. Beim längeren Stehen zersetzen sie sich. Gefällt werden:

Aconitin	Coniin.	Nicotin.
Atropin.	Curarin.	Papaverin.
Bebeerin.	Cytisin.	Physostigmin.
Berberin (gelb).	Delphinin.	Piperin.
Brucin.	Emetin.	Piperidin.
Chinin.	Hyoscyamin.	Sanguinarin (roth).
Chinidin.	Morphin.	Strychnin.
Cinchonin.	Narcein.	Thebaïn.
Cocaïn.	Narcotin.	Veratrin.
Codeïn.		

Kein Niederschlag, wenigstens nicht in verdünnter Lösung, entsteht bei Colchicin, Solanin, Theobromin und ferner bei allen bekannten Glykosiden und indifferenten Bitterstoffen.

Das Reagens bereitet man aus 20 Th. Cadmiumjodid, 40 Th. Jodkalium und 120 Th. Wasser.

Aus der Cadmiumjodidverbindung scheidet man das Alkaloid in der Weise ab, dass man mit einem geringen Ueberschuss Natroncarbonat mischt, eintrocknet und das Alkaloid mit Aether, Chloroform, Benzol, je nachdem es in einer dieser Flüssigkeiten löslich ist, extrahirt.

D. Platinchlorid erzeugt in verdünnten $\left(\frac{1}{2000} \text{ bis } \frac{1}{3000}\right)$ Alkaloid enthaltenden Lösungen weissgelbliche, gelbe oder graugelbe Niederschläge, welche alsbald oder später eintreten, entweder in kalter Salzsäure löslich oder nicht löslich sind. Physostigmin, Solanin (auch Digitalin) werden gar nicht gefällt, ebenso Anilin, Trimethylamin. Nur in weit concentrirteren Lösungen werden gefällt Aconitin, Atropin, Codeïn, Hyoscyamin, Narcotin, Nikotin, Veratrin. Es

werden gefällt und es geben die Platinchloridverbindungen durch Glühung Platinmetall in Procenten:

Berberin (gelb, in kalter Salzsäure löslich; 18,1).
Brucin (wie bei Strychnin; 16,5).
Caffeïn (später lange feine Krystalle, unlösl. in kalter Salzs.; 24,5).
Chinin (weisslich, nicht löslich in kalter Salzs.; 26,2).
Chinidin (wie bei Chinin; 27,4).
Cinchonin (citronengelb, amorph, unlösl. in kalter Salzs.; 27,3).
Cocaïn (weissgelb).
Codeïn (gelb; 19,1).
Colchicin (wie bei Morphin).
Coniin (nur in der weingeist. Lösung gelb; 29,4).
Curarin (wie bei Strychnin; 32,6).
Delphinin (graugelbe Flocken, leichtlöslich in kalter Salzs.; 17,4).
Emetin (gelbweiss).
Hyoscyamin (bräunliche Flocken).
Morphin (nach 24 Stunden kryst. Niederschlag, unlöslich in kalter Salzsäure; 19,5).
Narcein (später gelber kryst. Niederschlag; 14,5).
Narkotin (gelb; 15,8).
Nikotin (weiss, in kalter Salzs. lösl.; 34,2).
Papaverin (weiss, in kalter Salzs. lösl.; 17,8).
Strychnin (gelb, unlösl. in kalt. Salzs., krystallinisch werdend; 18,4).
Thebaïn (citronengelb; 18,7).
Theobromin (später braune Flocken; 25,5).

E. Goldchlorid giebt mit Alkaloidlösungen gelbe oder weissliche Niederschläge. Die Goldalkaloidchloride geben beim Glühen metallisches Gold in Procenten:

Akonitin (citronengelb, später Reduction; 22,0).
Atropin (citronengelb; 31,3).
Bebeerin (dunkelgelb, in Salzs. nicht unlöslich).
Berberin (citronengelb; 29,1).
Brucin (wie Strychnin).
Caffeïn (später citronengelb, krystallinisch; 37,0).
Chinin (citronengelb, amorph).
Chinidin (wie Chinin; 40,0).
Cinchonin (wie Chinin).
Cocaïn (hellgelb).
Codeïn (keine Fällung).
Colchicin (später gelbe Flocken; wird reducirt).
Coniin (wie bei Nikotin).
Delphinin (citronengelb).
(Digitalin, später ein gelber kryst. Niederschlag).
Emetin (citronengelb, amorph; 29,7).
Hyoscyamin (gelblichweiss; 31,2).
Morphin (citronengelb, dunkler werdend, in kalter Salzsäure nicht löslich).
Narceïn (gelb, wird später reducirt).
Narkotin (wird bald reducirt und bläulich).
Nikotin (nur in conc. Lösung rothgelber Niederschlag, in kalt. Salzs. schwer löslich).
Papaverin (dunkelgelb).
Physostigmin (färbt sich röthlich blau unter Reduction).
Solanin (keine Fällung).
Strychnin (gelblich, amorph, löslich in kalter Salzsäure; 19,1).
Thebaïn (rothbraun).
Theobromin (später wenige nadelförmige Krystalle.)
Veratrin (hellgelb, amorph; 21,0).

F. Kalibichromat giebt mit den meisten Alkaloiden gelbe Nieder-

schläge, es ist jedoch ein grosser Ueberschuss des Reagens zu meiden, da dasselbe oft wieder lösend wirkt, auch dürfen die Alkaloidlösungen nicht zu sauer sein. Nicht gefällt wird Solanin. In verdünnten Alkaloidlösungen entstehen die Niederschläge im Allgemeinen erst nach und nach. (Digitalin giebt damit ebenfalls eine jedoch langsam entstehende Fällung, welche sogar krystallinisch ist).

G. Pikrinsäure erzeugt in den Lösungen der meisten Alkaloide Niederschläge, besonders in der stark schwefelsauren Lösung. Salzsäure wirkt sehr auflösend auf den Niederschlag.

Nicht gefällt werden aus der sauren schwefelsauren Lösung: Anilin, Caffeïn, Morphin, Pseudomorphin, Solanin (erst nach längerem Stehen entsteht ein geringer Niederschlag), Theobromin (und alle Glykoside).

Nur in concentrirter Lösung werden unvollständig gefällt Aconitin, Atropin, und in nicht saurer verdünnter Lösung Atropin und Morphin.

Aus der stark schwefelsauren Lösung werden vollständig gefällt Bebeerin, die Chinaalkaloide, Colchicin, Delphinin, Emein, die Opiumalkaloide ausser Morphin und Pseudomorphin, die Strychnosalkaloide, Veratrin.

Durch Behandeln mit Aetzalkali lässt sich das Alkaloid von der Pikrinsäure trennen.

H. Gerbsäure (eine Auflösung von 1 Th. Galläpfel-Gerbsäure oder Tannin in 8 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist) erzeugt in den neutralen wässrigen Lösungen der allermeisten Alkaloide weissliche, grauweisse oder gelbliche Niederschläge, bei einigen Alkaloiden nur in der stark sauren Lösung. Oft ist der Niederschlag in einem Ueberschuss Gerbsäurelösung mehr oder weniger löslich. Will man das Alkaloid durch Fällung mittelst der Gerbsäure isoliren, so versetzt man die betreffende wässrige saure Alkaloidflüssigkeit mit wenigen Tropfen verdünntem Aetzammon bis zur alkalischen Reaction und dann mit der Gerbsäurelösung, indem man einen etwaigen zu grossen Ueberschuss der letzteren durch vorsichtigen Zusatz von Aetzammon (am besten durch Ueberführung des Tropfens Aetzammon mittelst eines Glasstabes) zum grössten Theile, also nicht vollständig abstumpft. Bei Atropin ist eine vollständige Neutralisation, selbst ein minimaler Ammonüberschuss zweckmässig. Bei den flüssigen Alkaloiden ist vorstehender Modus der Fällung nicht gut anwendbar. Einige Alkaloidtannate sind in verdünnter Essigsäure löslich (z. B. Tannate des Aconitins, Morphins, Atropins, Brucins, Caffeïns, Colchicins, Solanins, Veratrins), andere fast unlöslich darin (z. B. die Tannate der Chinaalkaloide).

Einige Tannate entstehen in der neutralen oder schwach sauren Lösung gar nicht, wohl aber auf Zusatz einer übergrossen Menge verd. Salzsäure oder besser verd. Schwefelsäure (z. B. Tannate des Solanins, Berberins, Cocains, [Digitalins]).

Einige Tannate fallen sowohl aus der neutralen als auch übermässig sauren Lösung (z. B. die Tannate von Aconitin, Veratrin, Physostigmin, Hyoscyamin).

In verdünnter kalter Salzsäure fast oder ganz unlöslich sind die Tannate von Aconitin, Berberin, Caffeïn, Cinchonin, Cocaïn, Delphinin, (Digitalin), Narkotin, Papaverin, Thebaïn, Solanin, Veratrin, denen sich einigermaassen die Tannate des Colchicins, Strychnins und Brucins anschliessen.

Ammonsalze wirken auf die Tannate stark lösend.

Behufs Abscheidung der Alkaloide aus den Tannaten mischt man diese feucht, wie sie sind, mit Bleioxyd oder besser mit basischem Bleicarbonat (Bleiweiss), trocknet ein und entzieht der rückständigen Masse das Alkaloid mit Weingeist, Aether, Chloroform etc.

I. Ceroxyduloxyd (Ce^3O^4), von *Sonnenschein* als Reagens für mehrere Alkaloide vorgeschlagen, nimmt die Stelle des Bleihyperoxyds, Manganhyperoxyds, Kalibichromats etc. ein, und erzeugt mit den in conc. Schwefelsäure gelösten Alkaloiden auffallende Farbenreactionen. Es wird dargestellt durch Einleiten von Chlorgas in Kalilauge, worin sich Ceroxydulhydrat suspendirt befindet, bis sich dieses als braungelbes Oxyduloxyd abgeschieden hat, welches man auswäscht und trocknet. Es bildet dann ein hellgelbes Pulver, welches sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löst.

Specielles Reagens ist es für Strychnin. Löst man dieses Alkaloid in conc. Schwefelsäure und setzt dann eine unbedeutende Menge Ceroxyduloxyd dazu, so färbt sich die Flüssigkeit blau, welche Farbe langsam in Violett und endlich dauernd in Kirschroth übergeht. *Sonnenschein* will damit noch 0,000001 Gm. Strychnin nachgewiesen haben. Unter denselben Umständen giebt dieses Reagens mit anderen Alkaloiden folgende Färbungen:

Anilin, allmählig an den Rändern blau.
Atropin, missfarbig gelblichbraun.
Brucin, orange, zuletzt hellgelb.
Caffeïn, farblos.
Chinin, blassgelb.
Cinchonin, farblos.
Codeïn, olivengrün.
Colchicin, schön grün, dann schmutzig braun.
Coniïn, hellgelb.
Emetin, braun.
Morphin, olivenbraun.
Narkotin, braun, kirschroth.
Piperin, welches sich in Schwefelsäure blutroth löst, wird dunkel bis schwarzbraun.
Solanin, gelb, dann bräunlich.
Veratrin, röthlich braun.

K. Concentrirte Schwefelsäure, natürlich völlig reine, löst manche Alkaloide farblos, manche unter besonderer Färbung. Auf 15 Tropfen der Säure genügen 1—2 Millig. des Alkaloids, welches jedoch möglichst rein sein muss. Abweichend in der Farbe sind die Lösungen in einer conc. Schwefelsäure, welche in 10 CC. gegen 0,01 Gm. Natron-

molybdänat enthält. Dies ist das *Fröhde*'sche Reagens, welches jedesmal frisch zu bereiten ist. *Dragendorff* hat die Farbenreactionen mit diesem Reagens bestimmt.

Die Lösungen in conc. Schwefelsäure und dem Fröhde'schen Reagens sind:

	Conc. Schwefelsäure.	Fröhde's Reag.
Aconitin	gelbbraun	gelbbraun; farblos.
Atropin	*farblos*	*farblos.*
Bebeerin	olivengrün	braungelb; gelblich.
Berberin	schmutzig olivengrün	grünlichbraun; braun.
Brucin	blassrosa	roth; gelb; farblos.
Caffeïn	*farblos.*	*farblos*
Chinin	*farblos.*	*farblos*; grünlich.
Chinidin	fast *farblos.*	*farblos*; grünlich.
Cinchonin	*farblos.*	*farblos.*
Cocaïn	*farblos.*	
Codeïn	*farblos.*	grün; blau; gelblich.
Colchicin	gelb.	gelb.
Coniin	*farblos.*	blassgelb.
Curarin	roth; violettroth.	
Delphinin	bräunlich.	rothbraun.

	Conc. Schwefels.	Fröhde's Reagens.
Digitalin	braun; rothbraun; kirschroth.	orange; kirschroth; braunschwarz.
Emetin	bräunlich.	
Morphin	*farblos.*	violett; grüngelb; violett.
Narceïn	braun; gelb	gelbbraun; gelblich; farblos.
Narkotin	blassgelb; himbeerfarben.	grün; gelb; röthlich.
Nicotin	*farblos*	gelblich; röthlich.
Papaverin	violett; blau	violett; blau; gelblich; farblos.
Physostigmin	gelb; olivengrün.	
Piperin	blassgelb; braun	gelb; braun; schwarzbraun.
Solanin	röthlichgelb	kirschroth; rothbraun; gelb.
Strychnin	*farblos*	*farblos.*
Tannin	purpurroth	
Thebaïn	blutroth; gelbbraun	orange; farblos.
Theobromin	*farblos.*	*farblos.*
Veratrin	orange; blutroth; carminroth	gelb; kirschroth.

Dieselben Reagentien lösen auch einige Glykoside mit charakteristischer Färbung.

Conc. Schwefelsäure löst (nach *Dragendorff*) Phloridzin, Populin und Salicin allmählig mit rother Farbe, — Hesperin, Limonin, Senegin, Smilacin mit gelbrother Farbe.

Das *Fröhde*'sche Reagens löst Salicin violett, später andauernd kirschroth, Colocynthin langsam kirschroth, später nussfarben, Phloridzin auf mehrere Minuten königsblau, Ononin roth, Elaterin gelb, Populin violett, Syringin blutroth, später violettroth.

L. Concentrirte Salpetersäure, von 1,4 spec. Gewicht, auf Alkaloide getröpfelt färbt in den meisten Fällen gelb oder röthlich gelb, jedoch werden nicht gefärbt: Caffeïn, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Coniin (oft gelblich), Solanin (später am Rande blau), Theobromin. Anfangs braun gefärbt, aber dann farblos gelöst, Atropin, braun Bebeerin und Berberin, blutroth Brucin, violettbraun Colchicin, purpurfarben Curarin.

M. Untersuchung narkotischer und sonst giftiger Pflanzentheile auf Alkaloide. Die Substanz, ist sie flüssig, durch Abdampfen auf ein geringeres Volum gebracht, ist sie trocken, gehörig zerkleinert und zertheilt, wird in allen Fällen einige Male mit einem 65—70proc. Weingeist, welcher mit soviel Oxalsäure versetzt ist, dass eine schwach saure Reaction erhalten bleibt, in gelinder Wärme extrahirt, der Auszug in gelinder Wärme abgedampft, nöthigenfalls mit etwas Oxalsäure sauer erhalten, nach Verdunstung des Weingeistes erkaltet durch Filtration von etwa abgeschiedenem Harz, Fett etc. befreit, hierauf weiter auf ein geringes Volum eingedampft, mit Bleiessig versetzt, digerirt und nach dem Erkalten und Absetzenlassen filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit soviel verdünnter Schwefelsäure, als zur Ausfällung etwa gelösten Bleies nöthig ist*). Ein Theil der vom abgesetzten Bleisulfat gesonderten Flüssigkeit kann zu Reactionen Anwendung finden, einen anderen Theil mit etwas Oxalsäure versetzt verdampft man im Wasserbade bis auf ein geringes Volum, um die Essigsäure zu beseitigen, und dann in irgend einer Weise zu untersuchen. Man erhält auf diese Weise gewöhnlich fast farblose Lösungen, aus denen sich das Alkaloid mit Alkali versetzt durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform, Benzol, Amylalkohol oder durch Destillation in einem reinen Zustande absondern lässt.

Ist das Untersuchungsobject Harn, so wird derselbe mit Oxalsäure sauer gemacht, und nach der Filtration bis zur Syrupsdicke eingeengt, ist es Mageninhalt, Erbrochenes, Faeces, worin giftige Pflanzentheile vorhanden sind, so kann man ein ähnliches Verfahren, wie vorhin angegeben ist, anwenden.

Der Bleiniederschlag wird in dem einen wie im anderen Falle auf-

*) Die Abscheidung des Bleies kann auch durch Schwefelwasserstoff geschehen.



bewahrt, da er möglicher Weise auf organische Säuren zu untersuchen ist, welche Bestandtheile gewisser Pflanzengifte sind.

Dass man die Pflanzengifte oder Rudera derselben, wenn es angeht, in der Umgebung oder Behausung des Vergifteten oder Vergifters, aber auch in den Untersuchungsobjecten aufzusuchen hat, ist selbstverständlich, denn oft kann nur eine botanische Prüfung das Gift constatiren. Von den Theilen und Rudera giftiger Pflanzen sind einige leicht erkennbar, wie z. B. die Härchen von der Oberfläche des Strychnossamens (S. 201), die Samen von *Hyoscyamus* (S. 195), *Datura Stramonium* (S. 192), *Colchicum* (S. 209). Die Früchte des *Conium maculatum* oder des gefleckten Schierlings sind eiförmig, 3 Millim. lang, braun, unbehaart, mit kurzen Griffeln gekrönt, mit fadenförmigen, bei unreifen Früchten gekerbten, bei reifen aber wellenrandigen Hauptrippen versehen. Das Eiweiss der Theilfrucht ist im Querschnitt nierenförmig.

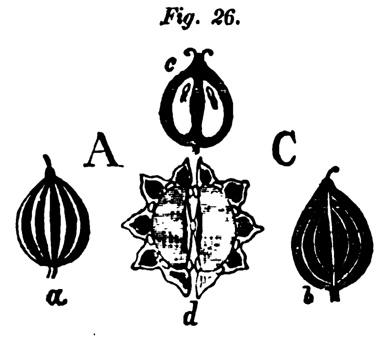
Fig. 25.

Früchte von *Conium maculatum* a. unreife Frucht (circa 3fache Linearvergr.); b. reife Frucht (6–7fache Linearvergr.); c. Querdurchschnitt (stark vergr.); d. Längendurchschn. einer Theilfrucht.

Die Früchte der Hundspetersilie, *Aethusa Cynapium*, sind ebenfalls eirund, aber durch die gekielten Hauptrippen wesentlich von den Schierlingsfrüchten verschieden.

Die Hundspetersilie ist giftig. Durch den Genuss der Blätter und der Wurzel (statt Petersilienblätter und Petersilienwurzel) sind oft schon Vergiftungen vorgekommen, jedoch ist das giftige alkaloidische Princip dieser Pflanze nicht näher gekannt; es soll dem Coniin ähnlich sein. Ebenso steht es mit dem Wasserschierling, *Cicuta virosa*, dessen Wurzel mit anderen essbaren Wurzeln verwechselt wird und auch Vergiftungen mit letalem Ausgange veranlasst hat. Der Tod erfolgte in den bekannten Fällen in wenigen Stunden. Das giftige Alkaloid dieser Pflanze, das Cicutin, scheint auch dem Coniin ähnlich zu sein.

Fig. 26.



Frucht von *Aethusa Cynapium*. a. reife Frucht (3fache Linearvergr.) b. eine Theilfrucht von der inneren Berührungsfläche gesehen; c. Höhendurchschnitt; d. Querdurchschnitt.

Kraut und Wurzeln der Rebendolde, *Oenanthe crocata*, welche Pflanze einige Aehnlichkeit mit Sellerie hat, sind ebenfalls giftig und

haben Vergiftungen veranlasst. Die Wurzel hat einen angenehmen Geruch und Geschmack und besteht aus länglichen Knollen. Das alkaloidische Gift dieser Pflanze, das Oenanthin, ist harzartig, jedoch wenig gekannt.

Goldregen, *Cytisus Laburnum*, scheint in allen seinen Theilen giftig zu sein. Sein giftiges Princip ist das Cytisin (von *A. Husemann* und *Marmé* dargestellt und studirt). Es bildet rein eine alkalische, weisse, krystallinische, bitter und etwas kaustisch schmeckende Masse, im Wasserstoffstrome in Blättchen und Nadeln sublimirend, schmilzt bei 155° zu einer ölähnlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, leicht löslich in Wasser und Weingeist, fast unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist. Es ist eine stärkere Base als Ammon. Seine Salze schmecken sehr bitter, sind aber schwer krystallisirbar. — Jodjodkalium fällt dunkelrothbraun, — Bromwasser orangegelb, — Phosphomolybdänsäure bewirkt in der sauren Lösung noch bei 10000facher Verdünnung des Cytisins eine gelbe Trübung, — Kaliumquecksilberjodid einen weisslichen krystallinischen, — Kaliumcadmiumjodid nur in conc. Lösung einen aus seideglänzenden Nadeln bestehenden Niederschlag. — Gerbsäure fällt es aus neutraler Lösung, — Pikrinsäure in Gestalt eines gelben, grossblätterig krystallinischen Niederschlages. — Chlorwasser, Kalibichromat, Ammon, Aetzalkali und Alkalicarbonate bewirken keine Fällung. — Conc. Schwefelsäure löst es farblos. — Hunde wurden durch eine Gabe von 0,03 Gm. getödtet. Der Tod erfolgt asphyktisch und kann durch künstliche Respiration verhütet werden.

Alle Theile des Eibenbaums, *Taxus baccata*, sind äusserst giftig und sind auch eine Menge dadurch entstandener Vergiftungsfälle bekannt geworden. Oft werden die Blätter zur Hervorrufung von Abortus gebraucht.

Der Leichenbefund ergab eine entzündete mürbe Schleimhaut des Magens und des Dünndarmes.

Das giftige Princip des Eibenbaums ist ein Alkaloid, Taxin, welches von *Lucas* aus den Blättern dargestellt wurde. Nach demselben stellt es mit Aether aus der alkalischen Lösung ausgeschüttelt, eingedampft, in saurem Wasser gelöst und mit Alkali gefällt ein lockeres, amorphes Pulver dar, von bitterem Geschmack, schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Säuren lösen es leicht, bilden aber damit keine krystallisirbaren Salze. Conc. Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe. Durch Jodjodkalium, Gerbsäure, Alkalien wird es gefällt, nicht durch Platinchlorid.

Untersuchungsgang zum Nachweis und zur Bestimmung giftiger Alkaloide. Es existiren verschiedene Methoden zu diesem Zwecke, jedoch keine genügt in allen Fällen. Eine viel befolgte Methode ist die von *Stas* angegebene, welche ich daher obenan stellen werde.

I. Methode von *Stas*. Sie stützt sich auf die leichte Löslichkeit der Alkaloide in angesäuertem Weingeist und auf die Aufnahme der aus wässriger Lösung durch Alkali freigemachten Alkaloide durch Aether, welcher mit diesen Lösungen geschüttelt wird. Morphin wird nur aber

vom Aether wenig gelöst, es muss daher, wäre dieses Alkaloid vorhanden, nach der Ausschüttelung mit Aether, noch ein Ausschütteln mit Amylalkohol stattfinden. Nach *Stas* verfährt man ungefähr wie folgt:

Ein aliquoter Theil des Untersuchungsobjects, ein flüssiges auf ein geringes Volum eingedampft, ein festes gehörig zerkleinert, zerschnitten oder mit Wasser zerrieben, wird mit einem doppelten Gewicht 90proc. Weingeist unter Zusatz von 0,5—2,0 Gm. Weinsäure (oder Oxalsäure) oder so viel Säure, dass die Flüssigkeit eine saure Reaction zeigt, zwei bis dreimal bei einer Wärme von circa 60° extrahirt und der Rückstand zuletzt ausgepresst. Die abgesetzten und filtrirten Colaturen werden nun in gelinder Wärme oder im Vacuum oder in einer Tubulatretorte unter Durchleiten eines Luftstromes bis auf ein geringes Volum abgedampft und erkalten gelassen. Etwa abgeschiedenes Fett trennt man durch Filtration durch angenässtes Fliesspapier. Das Filtrat verdunstet man nun über Schwefelsäure bis fast zur Trockne, macerirt den trocknen Rückstand mit absolutem Weingeist circa 24 Stunden und verdunstet den filtrirten Auszug bei einer sehr gelinden Wärme (circa 40° C.). Der aus dieser Abdunstung erhaltene Rückstand wird, mit der möglichst geringsten Menge Wasser aufgenommen und gelöst, mit zerriebenem Kalibicarbonat oder Natronbicarbonat versetzt, so lange Kohlensäure daraus frei wird, dann die alkalische Flüssigkeit mit einem circa 3—4fachen Volum Aether*) kräftig durchschüttelt (Flüssigkeit *A.*) und zur Vorprüfung eine kleine Aethermenge abgehoben. Etwas (circa 30 Tropfen) dieser Aetherflüssigkeit lässt man (Probe I) in einem flachen Glasschälchen**) freiwillig abdunsten. Bei Gegenwart eines sogenannten flüchtigen oder flüssigen Alkaloids (Anilin, Coniin, Nicotin) hinterbleibt ein Tropfen Flüssigkeit, welcher in ölartigen Streifen über die Glasfläche läuft und einen specifischen Geruch besitzt; ist dagegen der Verdunstungsrückstand ohne auffallenden Geruch oder mehr oder weniger fest, oder gleich einem krystallinischen Anfluge, so sind möglicher Weise nicht flüssige Alkaloide gegenwärtig. Deutet der Rückstand auf ein flüssiges Alkaloid, so versetzt man die Flüssigkeit (*A*) mit 1—3 CC. Aetzkalilauge, schüttelt aufs Neue, decanthirt die Aetherschicht und schüttelt 1—2 mal mit frischen Portionen Aether aus. Die vereinigten Aetherdecanthate (Flüssigkeit *B.*) werden nun mit 1—2 CC. verdünnter Schwefelsäure versetzt und damit in einem dicht verschlossenen Glase heftig durchschüttelt. Nach dem Absetzen giesst man die Aetherschicht ab und schüttelt die wässrige saure Flüssigkeit (*C*) mit einer neuen Portion Aether aus. Diese wässrige

---

*) Ein unbedeutender Weingeistgehalt im Aether ist für den Zweck nicht hindernd. Ein Aether von 0, 725 spec. Gew. genügt.

**) Gewöhnlich verwendet man hierzu sehr unpraktisch Uhrgläser. Zweckmässig, besonders bei Verdunstung von Benzol und Petroleumätherlösung, sind kleine 3—4 Centim. weite Gläser mit 0,5 — 0,7 hoher senkrechter Seiten-Wand und geradflächigem Boden. Sie müssen von den Glasbläsern auf Bestellung angefertigt werden.

Flüssigkeit (*C.*) enthält nun das Sulfat des Alkaloids neben etwas freier Schwefelsäure und vielleicht auch Spuren Ammonsulfats, der abgegossene Aether dagegen manche aus dem Untersuchungsobjecte aufgenommene Stoffe, wie z. B. Spuren Fett, auch Spuren Coniin, wenn dieses Alkaloid gegenwärtig war.

Die Flüssigkeit *C*, welche das Alkaloidsulfat enthält, versetzt man nun mit Aetzalkalilauge im mässigen Ueberschuss und schüttelt sie sofort (ehe das abgeschiedene Alkaloid krystallinisch wird) mit Aether aus. Dieser enthält das freie Alkoloid und hinterlässt es beim freiwilligen Verdunsten, welches zuletzt über Schwefelsäure vervollständigt wird, in einem so reinen Zustande, dass damit die Reactionen vorgenommen werden können. Es kann bestehen aus Coniin, Nicotin, Anilin etc.*)

Hatte man bei der Probe I einen mehr festen Verdunstungsrückstand erhalten, so versetzt man die Flüssigkeit (*A*), aus Aether, wässriger Flüssigkeit und Alkalibicarbonat bestehend, ebenfalls mit Aetzalkalilauge und schüttelt sie mit Aether sofort aus**). Der Aether wird in lauer Wärme verdunstet und der Rückstand, welcher oft ein milchiges Aussehen hat, reagirt stark alkalisch. Man versetzt diesen Rückstand mit einigen Tropfen absolutem Weingeist und lässt wieder abdunsten, um zu sehen, ob eine Krystallbildung des Alkaloids stattfindet. Tritt letzterer Umstand nicht ein, so nimmt man ihn mit stark verdünnter Schwefelsäure auf, befreit die Lösung von etwa anhängendem Fett durch Filtration oder Decanthation, neutralisirt die klare Flüssigkeit (*D*) mit Kalicarbonat, verdampft die Feuchtigkeit in lauer Wärme oder im Vacuum und extrahirt das Alkaloid aus dem nun erhaltenen Salzrückstande mit absolutem Weingeist. Dieser weingeistige Auszug enthält das Alkaloid in ziemlicher Reinheit. Man lässt ihn in sehr gelinder Wärme auf 3 — 4 Glasgefässe vertheilt abdunsten und verwendet die Rückstände zu den Reactionen.

Diese Methode hat ihre Mängel, in sofern die Auflöslichkeit der Alkaloide in Aether und Weingeist sehr verschieden ist, wenngleich zugestanden werden muss, dass die Löslichkeit des amorphen Alkaloids stets eine grössere ist als diejenige des in den krystallinischen Zustand übergegangenen. Morphin, Sabadillin, Curarin sind z. B. in Aether, Strychnin in absolutem Weingeist überaus schwer löslich. Andererseits können manche Tartrate und Oxalate der Alkaloide in Weingeist wenig löslich sein (z. B. das Brucinoxalat). Endlich ist die Extraktion des Untersuchungsobjects

*) Mercurialin (in *Mercurialis annua* und *perennis*), eine ölähnliche, aber stark nach Ammon und Mercurialis riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit; Sparteïn (in *Spartium Scoparium*) hat eine ähnliche Consistenz, aber mehr einen dem Anilin ähnlichen Geruch und einen sehr bitteren Geschmack; ferner Collidin, Picolin, Lutidin etc.

**) Das frisch abgeschiedene und daher noch amorphe Morphin wird vom Aether aufgenommen. Nichts desto weniger ist nach dem Ausschütteln mit Aether noch ein Ausschütteln mit Amylalkohol vorzunehmen. Etwa gegenwärtiger Harnstoff wird zugleich vom Amylalkohol aufgenommen.



mit einem 90proc. Weingeist in den meisten Fällen nicht angezeigt, indem dadurch z. B. aus Leichenresten eine Menge Substanzen gelöst werden, welche der Reindarstellung der Alkaloide hindernd entgegenstehen. Man kann zwar die saure wässrige Giftbrühe mit Aether ausschütteln, um auf diese Weise Fett und ähnliche Unreinigkeiten wegzuschaffen, man verhindert dadurch aber nicht, dass auch manche Giftstoffe (wie Digitalin, Colchicin, Pikrotoxin) in den Aether gleichzeitig übergehen. Eine andere Methode der Absonderung der Alkaloide aus Untersuchungsobjecten ist die

II. Methode von *Erdmann* und *Uslar*, welche ebenfalls nicht ohne eine Menge von Aussetzungen geblieben ist. Nach dieser Methode wird das Untersuchungsobject zerkleinert, zerschnitten, gepulvert mit Wasser zu einem dünnen Breie*) gemischt, mit einer kleinen Menge Salzsäure sauer gemacht und 1—2 Stunden bei einer Temperatur von 60—80° C. digerirt, dann unter Pressen colirt und der Rückstand nochmals in derselben Weise mit angesäuertem Wasser extrahirt. Die Colaturen werden mit Ammon bis zum geringen Vorwalten**) versetzt erst über freiem Feuer, später im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Den Rückstand extrahirt man einige Male mit heissem Amylalkohol und giesst die Auszüge alsbald durch ein Filter, welches mit Amylalkohol genässt ist. Das Filtrat enthält neben Alkaloid vielleicht Fett und Farbstoffe, von welchen man es dadurch befreit, dass man es in einem cylindrischen Gefässe mit heissem salzsäurehaltigen Wasser kräftig durchschüttelt. Das Alkaloid soll dadurch dem Amylalkohol entzogen und vom sauren Wasser aufgenommen werden, während Fett- und Farbstoffe beim Amylalkohol verbleiben. Durch wiederholtes Schütteln mit neuen Portionen Amylalkohol entzieht man der sauren Lösung die letzten Spuren der Fett- und Farbstoffe, so dass diese Lösung, welche das Alkaloidhydrochlorat enthält, völlig farblos erscheint. Diese saure Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt, mit Ammon im geringen Ueberschuss versetzt und nun wiederum einige Male mit Amylalkohol ausgeschüttelt, welcher das Alkaloid aufnimmt und im Wasserbade abgedampft es in einem so reinen Zustande zurücklässt, dass damit die Reactionen vorge-

---

*) Ist die Substanz schleimreich, so ist es wohl selbstverständlich, statt des Wassers ein Gemisch aus 1 Vol. Wasser mit 2 Vol. Weingeist zu verwenden.

**) Besser ist jedenfalls eine Neutralisation durch Ammon oder doch nur ein äusserst unbedeutender Ueberschuss und zwar in Rücksicht auf die flüchtigen Alkaloide und auch manche als nicht flüchtig angesehene Alkaloide, welche im freien Zustande in den Wasserdämpfen dennoch verdampfen. (z. B. Atropin.) Befürchtet man eine Veränderung des Alkaloids durch einen geringen Säureüberschuss, so ersetze man dieselbe durch Phosphorsäure, versetze die Auszüge mit nur soviel Ammon, dass eine geringe saure Reaction verbleibt, bringe sie durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme bis fast zur Trockne und durchmische den noch etwas feuchten Rückstand mit einem Gemisch aus mit Salzsäure und Wasser gereinigtem und gut ausgetrocknetem feinem Sande und gebrannter Magnesia. Auf diese Weise erhält man alsbald einen trocknen und alkalischen Rückstand, welcher sich mit Amylalkohol leicht extrahiren lässt.

nommen werden können. Ist es etwa nicht genügend rein, so ist die vorhin erwähnte Procedur zu wiederholen.

Für den speciellen Fall kann diese Methode befriedigen, nicht im Allgemeinen, denn die Auflöslichkeit der Alkaloide in Amylalkohol ist eine zu verschiedene, es kann dieselbe aber in der Wärme ausgeführt werden, wodurch dieser geringe Mangel der Methode gehoben wird. Auf der anderen Seite ist jedoch die Methode der Abscheidung von Fett- und Farbstoff eine fehlerhafte, weil Amylalkohol auch Alkaloidsalze löst und ihm durch saures Wasser in einigen Fällen nur ein Theil des Alkaloids entzogen wird. Die Amylalkoholdämpfe sind ferner der Gesundheit des Arbeiters nichts weniger denn zuträglich. Bei Harnuntersuchungen macht *Dragendorff* darauf aufmerksam, dass Harnstoff aus alkalischer Lösung in den Amylalkohol überwandert.

Aus saurer wässriger Lösung gehen beim Ausschütteln mit Amylalkohol in diesen über oder beim Ausschütteln der amylalkoholischen Lösung mit angesäuertem Wasser verbleiben im Amylalkohol mehr oder weniger zurück, besonders bei erwärmten Amylalkohol:

Berberin (grössten Theils).	(Cubebin).	(Pikrotoxin).
Brucin (Spuren).	Delphinin.	(Salicin).
Caffeïn.	(Digitalin)	(Santonin).
(Cantharidin).	Narkotin.	Theobromin.
Colchicin.	Piperin.	Veratrin.

Curarin geht weder aus der alkalischen noch sauren Lösung in den Amylalkohol (auch nicht in Benzin, Chloroform) über. Vergl. auch unter Trennung der Alkaloide etc. S. 244.

III. Die Methode der Alkaloidabscheidung von *Dragendorff* verdient neben den beiden vorher angegebenen den Vorzug und ist auch von den bisher bekanntgewordenen die sicherste und beste. Sie beruht in der Auflöslichkeit der Alkaloide im Benzin (Benzol), dem Steinkohlenbenzin, welches bei einer Temperatur von 60—80° vollständig verdampft, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Da sich das Benzin an der Luft oxydirt und dadurch die Bildung schwerflüchtiger Oele veranlasst wird, so ist es vor dem Gebrauch zuvor aus dem Wasserbade zu rectificiren.

Dragendorff verfährt nun in folgender Weise*). Das Untersuchungsobject wird zerkleinert und einige Male mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, bei einer Temperatur von 40—50° einige Stunden digerirt. Bei vermuthlicher Gegenwart von Solanin, Colchicin und Digitalin, welche durch die Wärme eine Zersetzung erleiden könnten, bewirkt man die Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur. Die vereinigten Colaturen**) werden nun mit soviel gebrannter Magnesia abgestumpft,

---

*) Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften von *Dragendorff*. St. Petersburg 1868.

**) Im Rückstande kann sich noch das schwerlösliche Piperin vorfinden, und wäre daraus besonders zu sammeln.

dass sie noch deutlich eine saure Reaction zeigen, und im Wasserbade nicht weiter als bis zur Syrupsdicke eingeengt, dann in eine Flasche gebracht, mit einer 3—4fachen Menge 70—80proc. Weingeist, dem man eine geringe Menge verd. Schwefelsäure zugesetzt hat, übergossen und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei circa 30° C. digerirt. Die völlig erkaltete Flüssigkeit wird nun filtrirt, der Rückstand im Filter mit Weingeist nachgewaschen. (**A.**) Das Filtrat, nachdem man den Weingeist durch Destillation oder Verdampfen in offener Schale beseitigt und es nöthigen Falles mit Wasser verdünnt und filtrirt hat, giebt man in eine Flasche, übergiesst es mit Petroläther und stellt es unter bisweiligem heftigem Schütteln in eine Temperatur von circa 35°. Der Petroläther entzieht dem Filtrat Fettstoffe, Farbstoffe etc. und war Piperin zugegen auch Piperin. Nachdem noch, wenn nöthig, eine zwei- oder mehrmalige Ausschüttelung mit Petroläther stattgefunden hat, schreitet man (**B.**) zu den Ausschüttelungen mit Benzin bei einer Temperatur von circa 45°. Ergab sich beim Verdunsten einer kleinen Menge des abgehobenen Benzins ein Rückstand, so neutralisirt man die wässrige Flüssigkeit soweit mit Ammon oder Magnesia, dass immer noch eine deutlich saure Reaction übrig bleibt, und wiederholt die Ausschüttelungen mit Benzin, so lange dieses Substanz in Lösung aufnimmt. Diese Benzinauszüge werden vereinigt, durch Schütteln mit kaltem Wasser gewaschen, dann durch ein vorher mit Benzin genetztes Filter gegossen, das Filtrat, nachdem ein Theil des Benzins abdestillirt ist, auf Glasschälchen (*Dragendorff* sagt Uhrgläser) vertheilt und abgedunstet. Vergl. auch Anm. auf S. 238.

Der vorstehend gesammelte Verdunstungsrückstand kann bestehen aus Caffeïn, Colchicin, Delphinin (auch Digitalin, Cubebin), so wie Spuren von Berberin, Physostigmin und Veratrin. (Vergl. auch unter Trennung der Alkaloide). Das Caffeïn lässt sich leicht an seinem Verhalten zu Chlor und Ammon erkennen*), es wird auch (so wie das Cubebin) krystallinische Struktur aufweisen. Ein gelbfarbiger Rückstand deutet auf Colchicin oder Berberin**). Delphinin giebt mit conc. Schwefelsäure eine dauernd hellbraune Lösung, welche sich durch etwas Bromwasser röthlichviolett färbt. Veratrin giebt mit conc. Schwefelsäure eine gelbe, innerhalb 30 Minuten carminroth werdende Lösung.

C. Die unter *B* gebliebene saure wässrige Lösung wird nun in derselben Weise mit Amylalkohol ausgeschüttelt, wenn man die Gegenwart

---

*) Uebergiesst man in einem Uhrglase eine kleine Menge Caffeïn mit 10—20 Tropfen Chlorwasser und lässt bei sehr gelinder Wärme (40°) eintrocknen, so erhält man einen rothbraunen Rückstand. Befeuchtet man denselben wenig mit Wasser und stellt das Uhrglas in eine Ammonatmosphäre, so färbt er sich purpurviolett (Theobromin verhält sich ähnlich).

**) Die sicherste Reaction auf Berberin ist, seine weingeistige Lösung mit Jodjodkalium zu versetzen, wodurch ein grünglänzender flimmernder, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag entsteht.

von Theobromin annehmen kann. Ausser Theobromin gehen auch Veratrin, Physostigmin und Berberin in den Amylalkohol über, so wie neben Spuren von Aconitin und Atropin die übrigen unter *B.* bemerkten Stoffe, wenn sie nicht genügend durch Benzin ausgeschüttelt waren.

D. Die saure, nach dem Ausschütteln mit Amylalkohol verbleibende wässrige Lösung wird, wenn man Opiumalkaloide als gegenwärtig annehmen kann, mit Chloroform ausgeschüttelt, welches Papaverin und Thebaïn, und war die Ausschüttelung mit Amylalkohol unterlassen, auch Narkotin und Veratrin aufnimmt.

E. Jetzt wird nun die bisher im sauren Zustande befindliche und mit Petroläther, Benzin etc. ausgeschüttelte Flüssigkeit mit Ammon übersättigt, alkalisch gemacht und bis auf circa 35° erwärmt alsbald mit Petroläther ausgeschüttelt, welcher Brucin, Chinin, Coniin, Emetin, Nicotin, Papaverin, Strychnin und Ueberreste von Veratrin aufnimmt. Wäre der in Folge der Verdunstung einer kleinen Menge Petrolätherlösung erhaltene Rückstand gefärbt, so müssen die gelösten Alkaloide durch Ausschütteln des Petroläthers mit angesäuertem Wasser in dieses übergeführt und nochmals aus der ammoniakalisch gemachten wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Petroläther in diesen zurückgeführt werden. Coniin und Nicotin machen sich durch den Geruch erkennbar. Chinin, Strychnin, Papaverin scheiden aus der erkaltenden Petrolätherlösung allmählig krystallinisch aus oder bleiben beim Verdunsten der Petrolätherlösung in krystallinischem Zustande, dagegen bleiben Brucin, Emetin, Veratrin amorph zurück. Aus dem Verdampfungsrückstande lassen sich Coniin und Nicotin durch kaltes Wasser wegnehmen, Chinin, Emetin, Papaverin, Veratrin durch absoluten Aether, dann Brucin durch absoluten Weingeist und Strychnin bleibt übrig, leicht erkennbar durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Kalichromat.

F. Nach dem Ausschütteln mit Petroläther wird die alkalische wässrige Flüssigkeit nun bei einer Wärme von ungefähr 40° einige Male mit Benzin ausgeschüttelt und wenn eine Probe der Benzinlösung einen farbigen Verdunstungsrückstand hinterlässt, die Benzinlösung wie die Petrolätherlösung unter *E.* behandelt. Das Benzin löst Aconitin, Atropin, Chinidin, Cinchonin, einen Rest Codeïn, Hyoscyamin und einen Rest Physostigmin. Diese Alkaloide sind, Cinchonin ausgenommen, leicht in Aether löslich. Wird der Verdampfungsrückstand der Aetherlösung mit schwefelsaurem Wasser aufgenommen und mit Aetzammon mässig übersättigt, so fallen Aconitin und Chinidin aus, in der ammoniakalischen Flüssigkeit bleiben aber für den Augenblick gelöst: Atropin, Codeïn, Hyoscyamin, Physostigmin. Der alsbald abgesonderte Aconitin- oder Chinidinniederschlag in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt fällt nur Chinidin. Nach Beseitigung dieses Niederschlages fällt man aus der Flüssigkeit das überschüssige Platin mit Schwefelwasserstoff und schüttelt aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit das Aconitin durch Chloroform aus.

G. Die aus der Ausschüttelung mit Benzin unter *F.* verbleibende alkalische wässrige Flüssigkeit wird zunächst mit Schwefelsäure sauer gemacht, bis auf circa 55° erwärmt, mit Amylalkohol überschichtet, nun durch Aetzammon wieder alkalisch gemacht und mit dem Amylalkohol ausgeschüttelt. Gäbe eine kleine Menge der verdampften Amylalkohollösung einen gefärbten Rückstand, so wäre die Reinigung der Lösung nach ähnlichem Modus, wie er unter *E.* engegeben ist, zuvor auszuführen. Der Amylalkohol löst Morphin und Solanin, und auch Narceïn, wenn dieses gegenwärtig ist. Aus dem Verdampfungsrückstande lässt sich das Narceïn mit lauwarmen Wasser wegnehmen.

H. In der unter *G.* verbleibenden alkalischen wässrigen Flüssigkeit können nur noch Curarin, und Reste von Berberin, Narceïn und (Digitalin) enthalten sein. Berberin ist gelb, Narceïn ist durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Curarin durch sein Verhalten mit Schwefelfelsäure, Salpetersäure und Kalibichromat leicht zu constatiren*). Die wässrige Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme eingeengt, mit Glaspulver gemischt, zur Trockne gebracht, dann durch Digestion mit Weingeist extrahirt und der Weingeistauszug zur Trockne abgedunstet, wo die oben bemerkten Alkaloide als Rückstand verbleiben.

Trennung der Alkaloide (und Glykoside). Ein gleich sicherer analytischer Gang, wie ein solcher bei der Trennung und Erkennung der Metalle in Anwendung ist, konnte für die Alkaloide (und mehrere Glykoside) noch nicht aufgefunden werden. Werthvolle Experimente in dieser Beziehung hat *Dragendorff* angestellt**).

I. Es stützen sich jene Experimente auf die verschiedene Löslichkeit dieser Stoffe in Benzin, Petroläther (welcher bei 40—60° völlig verdampft), Amylalkohol, Chloroform etc.

1) Aus saurer (gemeinlich schwefelsaurer) wässriger Lösung gehen durch Ausschütteln in Benzin über:

Caffeïn, Colchicin (nicht vollständig), (Colocynthin), (Cubebin), Delphinin (nicht vollständig), (Digitalin), (Elaterin), Narceïn, Piperin, (Syringin). Von Physostigmin und Veratrin nur sehr kleine Mengen.

2) Aus alkalischer (ammoniakalischer) wässriger Lösung oder Flüssigkeit gehen durch Ausschütteln in Benzin über:

Aconitin, Atropin, Brucin, Chinidin, Chinin, Cinchonin, Codiin, Coniin, Delphinin, Emetin, Hyoscyamin, Narceïn (nicht vollständig), Narkotin, Nicotin,

---

*) Curarin färbt sich mit conc. Schwefelsäure schön blau, mit conc. Salpetersäure purpurroth. Versetzt man seine Lösung in conc. Schwefelsäure mit Kalibichromat oder Bleihyperoxyd, so entsteht eine violette Färbung (welche beständiger als vom Strychnin ist).

**) Vergl. Zeitschrift f. analyt. Chem. von *R. Fresenius* XII. (1868) Seite 521.

Papaverin, Physostigmin, Strychnin, Thebaïn, Veratrin.

3) Aus der alkalischen wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Benzin nicht oder nur in Spuren über:

Morphin, (Salicin), Solanin, (Syringin), Theobromin.

4) Weder aus saurer, noch aus alkalischer wässriger Lösung gehen beim Ausschütteln in Benzin über:

Curarin, (Pikrotoxin), (Salicin), (Syringin), Theobromin.

5) Weder aus saurer, noch aus alkalischer wässriger Lösung geht beim Ausschütteln in Benzin, Petroläther, Amylalkohol, Chloroform über:

Curarin.

6) Aus der sauren (schwefelsauren) wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Amylalkohol über, besonders in warmen Amylalkohol:

Aconitin (sehr kleine Mengen), Berberin (grössten Theils) Brucin (in Spuren), Caffeïn, (Cantharidin), Colchicin (Cubebin), Delphinin, (Digitalin), Narceïn (nicht vollständig), Narkotin, (Pikrotoxin), Piperin, (Salicin) (Santonin), Theobromin, Veratrin.

7) Weder aus saurer (schwefelsaurer), noch alkalischer Lösung gehen beim Ausschütteln in Petroläther über:

Aconitin, Berberin, Caffeïn, Curarin, Narceïn, (Salicin), (Syringin), Physostigmin, Theobromin.

8) Aus saurer (schwefelsaurer) wässriger Lösung werden beim Ausschütteln allmählig durch Petroläther aufgenommen:

(Populin), Piperin (nicht die übrigen Alkaloide).

9) Aus der alkalischen (ammoniakalischen) wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Petroläther über:

Brucin, Chinin, Coniin, Emetin, Nicotin, Papaverin, Strychnin, Veratrin, (jedoch nur in Spuren oder kleinen Mengen: Aconitin, Berberin, Cinchonin, Delphinin, Narkotin.)

10) Aus der alkalischen Lösung gehen beim Ausschüttteln nicht in Petroläther über:

Caffeïn, Colchicin, Delphinin.

11) Aus der sauren (schwefelsauren), wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Chloroform über:

Caffeïn, Colchicin, (Colocynthin), (Cubebin), Delphinin (wenig), (Digitalin), Narkotin, Papaverin, Piperin, (Pikrotoxin), (Santonin), Thebaïn, Theobromin.

12) Aus der alkalischen (ammoniakalischen), wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Chloroform über:

Aconitin, Atropin, Berberin (wenig), Brucin, Caffeïn, Chinin, Cinchonin, Codeïn, Colchicin, Coniin, (Cubebin), Delphinin, (Digitalin), Emetin, Hyoscya-

min, Morphin (unvollständig), Narkotin, Narceïn (wenig), Nikotin, Papaverin, Piperin, Strychnin, Thebaïn, Theobromin, Veratrin.

Die Abtheilungen 1, 2, 3, 4 und 5 betreffen die Ausschüttelungen mit Benzin, die Abtheilungen 5 und 6 diejenigen mit Amylalkohol, die Abtheilungen 5, 7, 8, 9, 10 diejenigen mit Petroläther, und die Abtheilungen 5, 11 und 12 diejenigen mit Chloroform.

II. Ein anderes Scheidungsverfahren der Alkaloide besteht in der Fällung und Nichtfällung durch überschüssige Mengen verd. Aetzkali- oder Aetznatronlaugen.

1) Durch Aetzalkalilösung werden aus ihren verdünnten Lösungen gefällt oder abgeschieden, durch einen Ueberschuss Aetzalkalilösung wiederum aufgelöst:

Atropin, Berberin, Codeïn, Coniin, Hyoscyamin (zum Theile), Morphin, Nikotin, Solanin. (Colchicin wird zersetzt).

Unter diesen Alkaloiden unterscheiden sich Atropin durch die Einwirkung auf die Pupille, — Berberin durch die gelbe Farbe, auch seiner Lösungen, — Codeïn durch sein Verhalten gegen Fröhde's Reagens, in welchem es sich erst mit schmutzig grüner Farbe löst, welche später in Indigblau übergeht, — Coniin durch seinen an Mäuseharn erinnernden Geruch, — Hyoscyamin durch die mydriatische Wirkung wie Atropin, welches aber mit Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag giebt, während der entsprechende Hyoscyaminniederschlag blassgelblich ist. Auch das Verhalten gegen Kaliumcadmiumjodid ist ein abweichendes.

Morphin giebt sich durch charakteristische Reactionen zu erkennen. Es ist sein Verhalten gegen Fröhde'sches Reagens, verdünntes neutrales Eisenchlorid und auch gegen Kalijodat und Stärkekleister zu constatiren. — Nicotin verräth sich durch seinen Geruch. — Solanin durch sein Verhalten seiner Lösung in conc. Schwefelsäure, welche auf Zusatz von Natronmolybdänat zuerst kirschroth, dann rothbraun, zuletzt grüngelb wird, oder auf Zusatz von Kalichromat hellblau dann grün wird.

2) Die übrigen bekannten Alkaloide werden durch Aetzalkalilösung aus verdünnten Lösungen abgeschieden. Von diesen Alkaloiden sind Aconitin, Chinin, Colchicin, (Hyoscyamin), Physostygmin, Strychnin (so lange sich letzteres und einige der anderen im amorphen oder frischgefällten Zustande befinden) in einem starken Ueberschuss Aetzammon löslich.

Amygdalin, $C^{40}H^{27}NO^{22}$, *(Amygdalina)*, ist ein stickstoffhaltiges Glykosid, das in den bitteren Mandeln, auch in den Fruchtkernen des Pfirsichs, des Kirschlorbeers, des Pflaumenbaumes und der Ahlkirsche *(Prunus Padus)*, überhaupt wohl in den Samen der meisten Amygdaleen, auch einiger Pomaceen, Spiraeaceen etc. vorkommt. Die bitteren Mandeln und Pfirsichkerne enthalten es zu 2—3 Proc. — Es krystallisirt aus 80proc. Wein-

geist in farblosen perlglänzenden Schüppchen mit 2 Aeq. Wasser, aus einem wasserhaltigen Weingeist in durchsichtigen geradrhombischen Prismen mit 3 Aeq. Wasser. In einer Wärme von 110—120° werden die Krystalle wasserfrei. Im Handel kommt es gewöhnlich als ein weisses krystallinisches Pulver vor. — Es ist ohne Geruch, jedoch von schwach süsslichem, hintennach etwas bitterem Geschmack und reagirt weder sauer noch alkalisch. — Es ist löslich in 11 Th. Wasser von mittlerer Temparatur, in jedweder Menge kochendem Wasser; in kaltem Weingeist ist es schwer, in heissem Weingeist leicht, in Aether nicht löslich.

Reactionen auf Amygdalin. — Conc. Schwefelsäure löst es mit hellviolettrother Farbe. — Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zerfällt es in Bittermandelöl, Ameisensäure und Zucker. — Mit conc. Salzsäure bis zu einem Syrup eingedampft entzieht Aether dem durch Huminkörper schwarzbraun gefärbten Rückstande Mandelsäure($C^{16}H^{8}O^{6}$), eine farblose, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, krystallisirende, sauer schmeckende Säure. — Mit Kalihypermanganatlösung erwärmt, entstehen Cyansäure und Benzoësäure. — Mit Aetzkalilösung oder Barytwasser gekocht zerfällt es in Ammon und Amygdalinsäure, eine nicht krystallisirende Säure. — In Berührung mit in Wasser gelöstem Emulsin der Mandeln (Mandelemulsion), auch dem Emulsin anderer ölhaltiger Samen zerfällt es bei mittlerer Temperatur bis zu einer Wärme von 30° in Cyanwasserstoff, Bittermandelöl, Ameisensäure und Zucker. 16 Th. wasserleeres oder 19 Th. wasserhaltiges Amygdalin sollen nach der theoretischen Berechnung 1 Th. Cyanwasserstoff, und 8 Th. Bittermandelöl ausgeben, in Wirklichkeit geben circa 20 Th. wasserfreies und 24—25 Th. wasserhaltiges Amygdalin nur 1 Th. Cyanwasserstoff aus. — Die letztere Reaction ist eine charakteristische und theils durch den Geruch, theils durch chemische Reagentien (vergleiche Band I, S. 572 und folg.) leicht zu erkennen. — Diastase und auch Bierhefe wirken dem Emulsin ähnlich, jedoch weit langsamer, dagegen verhalten sich Speichel, Pankreasdrüsensecret, Pepsin, Kälberlaab und gewöhnliches Pflanzenalbumin völlig wirkungslos.

Das Amygdalin wird als Arzneimittel gebraucht und zwar in Mandelemulsion gelöst als Ersatz des Bittermandelwassers oder der Blausäure. An und für sich ist es nicht giftig, wird es aber durch seine Spaltungsproducte. Für Kaninchen und Hunde mit nüchternem Magen scheint es zu 1—2,5 Gm. ein Gift zu sein. Eine Vergiftung damit bei Menschen ist noch nicht vorgekommen. In einem solchem Falle wäre es durch seine Spaltungsproducte zu erkennen und zu bestimmen.

Die Reinheit des Amygdalins als Medicament ergiebt sich aus der Geruchlosigkeit, der völligen Unlöslichkeit in Aether und der vollständigen Löslichkeit in heissem Weingeist und Wasser und endlich aus der vollständigen Verbrennlichkeit beim Glühen auf Platinblech.

Salicin, $C^{26}H^{18}O^{14}$ (*Salicina*; *Salicinum*), ist ein Glykosid, welches sich in grösster Menge (zu 3 - 4 Proc.) in bitterschmeckenden Weidenrinden und der Rinde einiger Pappelarten, in unbedeutender Menge in den Blättern

einiger Weiden- und Pappelarten, wahrscheinlich auch in allen Pflanzentheilen, welche mit Wasser destillirt salicylige Säure ausgeben, vorfindet. Wöhler wies es im Canadischen Bibergeil nach. Durch Kochen des Populins, eines ebenfalls in der Pappelrinde vorhandenen Glykosids, mit Aetzkalilauge oder Barytwasser geht es neben Benzoësäure als Spaltungsproduct hervor. — Es krystallisirt in farblosen oder weissen Schuppen, Blättchen oder Nadeln, welche ungefähr bei 120° schmelzen. Es ist völlig neutral, ohne Geruch, von stark bitterem Geschmack, löslich in 30 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser, löslich in ähnlichen Verhältnissen in Weingeist, leicht löslich in Alkalilösungen, auch in Amylalkohol, Essigsäure, aber unlöslich in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff.

Reactionen auf Salicin. Conc. Schwefelsäure löst es wenig, aber mit intensiv rother Farbe. (Eine ähnliche Farbenreaction geben auch viele andere Glykoside). Diese Lösung lässt nach dem Verdünnen mit Wasser einen rothen pulvrigen Körper fallen, in welchen meist auch das Silicin verwandelt ist, welches von der Schwefelsäure etwa nicht gelöst wurde. Dieser rothe Körper von *Braconnot* Rutilin genannt, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser. — Wenn man zu einer wässrigen Salicinlösung mit mindestens $\frac{1}{1200}$ Gehalt in einem Reagircylinder vorsichtig reine conc. Schwefelsäure (circa $^1/_3$ Vol.) fliessen lässt, so dass sich letztere unter der wässrigen Schicht ansammelt, so entsteht über dem Niveau der Schwefelsäure eine milchig weisse Trübung, welche nach und nach an Volum zunimmt. Bei nicht zu verdünnten Salicinlösungen erfolgt sogar eine weisse flockige Abscheidung (Saliretin). — Mit dem Fröhde'schen Reagens giebt Salicin eine violettrothe Lösung. — Kalische Kupferlösung, auch Silbernitrat in saurer und ammoniakalischer Lösung, werden selbst in der Siedehitze nicht reducirt. — Keines der Reagentien auf Alkaloide erzeugt irgend eine Veränderung in der wässrigen Salicinlösung. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glykose und Saligenin, und dieses geht sehr bald unter Austritt von Wasser in Saliretin über. — Verdünnte Salzsäure, Phosphorsäure, Emulsin, Speichel wirken ähnlich spaltend. — Saligenin ist farblos, in Wasser, aber auch in Aether löslich, färbt sich mit conc. Schwefelsäure ebenfalls roth, mit Eisenchlorid aber blau. Saliretin ist farblos oder gelblich harzartig, unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether, und färbt sich mit conc. Schwefelsäure ebenfalls roth. — Erhitzt mit Salpetersäure von circa 40 Proc. Salpetersäureanhydridgehalt liefert das Salicin Pikrinsäure und Nitrosalicin, welches letztere in Wasser nicht löslich ist und nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser gesammelt unter dem Mikroskop nadelförmige farblose Krystalle zeigt. In kalter nicht zu concentrirter Salpersäure entsteht aus dem Salicin Helicin und Helicoidin. — Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Kalichromat entwickelt das Salicin dem Geruch nach salicyliger Säure. — Wird die Salicinlösung mit verd. Schwefelsäure und etwas Kalichromat destillirt, so erhält man in dem Destillat salicylige Säure (Salicylaldehyd),

welche auf Zusatz von einer nur sehr geringen Menge verdünnter neutraler Eisenchloridlösung violette Färbung annimmt.

Das Salicin ist nicht giftig. Es wird von den Aerzten als Chininsurrogat angewendet.

Das Populin unterscheidet sich vom Salicin durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser, von dem es 2000 Th. erfordert, ferner durch einen bittersüsslichen Geschmack. Gegen Reagentien verhält es sich im Allgemeinen wie das Salicin. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin.

Saponin ($C^{64}H^{54}O^{36}$) ist ein verschiedenartiges Glykosid, das in der Seifenwurzel *(Saponaria officinalis)*, in der Wurzel von *Gypsophila Struthium*, der Senegawurzel, in der Kornrade (*Agrostemma Githago*), in der Quillajarinde (*Quillaja Saponaria Mol.)*, in der Monesiarinde (*Chrysophyllum glycyphlaeum Caes.*), in mehreren *Lychnis-*, *Silene-* und *Dianthus*-Arten etc. angetroffen wird. Es ist von verschiedener Wirkung je nach seiner Abstammung. Das Saponin aus der *Agrostemma Githago*, das sogenannte Githagin ist ein giftiger Stoff. Nahe steht demselben das Saponin der Quillajarinde, das Quillajin. Das Senegin aus der Senega, das Saponin aus der rothen Seifenwurzel,das Monesin aus der Monesiarinde sind kaum giftig.

Das Saponin bildet ein neutrales amorphes weisses geruchloses Pulver, welches aber heftiges Niesen erregt. Sein Geschmack ist anfangs süsslich, hinterher aber scharf und anhaltend kratzend. Es ist leicht in Wasser löslich und noch eine nur $\frac{1}{1000}$ Saponin enthaltende Lösung giebt (ähnlich wie das Cyclamin) beim Schütteln einen starken anhaltenden Schaum wie Seifenwasser. Von wasserfreiem Weingeist wird es schwer, von Aether gar nicht gelöst. — Conc. Schwefelsäure löst es anfangs mit gelber, später rother Farbe. — Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich langsam in Sapogenin, Zucker und andere Producte. — Es reducirt kalische Kupferlösung in der Siedhitze — und auch ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. — Phosphomolybdänsäure verhält sich gegen Saponin indifferent. — Gerbsäure fällt es nicht, giebt man aber zu der mit etwas Gerbsäure versetzten Lösung verdünnte Schwefelsäure, so entsteht eine weissliche Trübung oder Fällung.

Der Nachweis des Saponins ist wegen seines kratzenden Geschmacks und der leichten Schaumbildung beim Schütteln seiner wässrigen Lösung (selbst nach Zusatz von Aether) nicht schwer.

Die Samen der Kornrade *(Agrostemma Githago)* machen das Getreidemehl und das daraus gebackene Brod in mässiger Menge, wenn nicht gerade giftig, so doch sehr schädlich, für Kinder und kleine Thiere aber unbebingt giftig. In Mengen zu 15—20 Gm. scheinen diese Samen ein tödtliches Gift zu sein. Hühner, welche von diesem Samen, der sich beim Ausdreschen des Getreides auf der Tenne ansammelt, fressen, gehen häufig ein. Mir ist ein Fall bekannt, wo in Folge dieses Umstandes das Federvieh eines Bauernhofes in einer Nacht verendete. In Kropf und

Magen fanden sich die Samen der Kornrade. Diesen selben Samen findet man zuweilen dem gemischten Vogelfutter, wie es in grossen Städten bei den Kaufleuten zu haben ist, beigemischt. Ein Mann brachte mir Vogelfutter zur Untersuchung, weil seine beiden Kanarienvögel davon gestorben wären. Bei der Untersuchung ergaben sich mehrere Samen der Kornrade in dem aus Rübsen, Hanf und Canariensamen bestehenden Futter.

Der Samen der Kornrade ist schwärzlich, oval, nierenförmig, etwas zugespitzt, geruchlos, von kratzend bitterem Geschmack. Das Mehl und Brod wird davon bitterlich schmeckend und das Brod oft bläulich. Die Gegenwart der Samen in Mehl und Brod lässt sich optisch möglicher Weise durch die Trümmer der Samenschale (welche übrigens kein Githagin enthält) erkennen. Die Cotyledonen des Samens enthalten das Githagin und ein bei 8° Wärme schon gerinnendes scharfes fettes Oel. Behufs des chemischen Nachweises wird das getrocknete gepulverte Brod oder das Mehl mit 80proc. Weingeist ausgekocht, der Weingeistauszug im Wasserbade eingetrocknet und der Extraktrückstand mit destill. Wasser kalt aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat wird beim Schütteln stark schäumen, bitterlich und kratzend schmecken, mit Gerbsäure keinen Niederschlag geben, aber mit Gerbsäure und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt weisse Trübung oder eine starke weisse flockige Abscheidung verursachen, auch sich gegen kalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung wie Saponin verhalten.

Die Quillajarinde wird jetzt in Stelle der Seifenwurzel benutzt und sind mit Abkochung und weingeistigem Auszug derselben Vergiftungen ohne tödtlichen Erfolg beobachtet. Der Nachweis geschieht in gleicher Weise, wie vorstehend angegeben ist. Sie enthält einen indifferenten Bitterstoff, Saponin, etwas Gerbsäure, besonders aber reichlich Kalkoxalat. Gewöhnlich genügt es auch, mit heissem Wasser die Substanz (Pulver, Species) zu extrahiren und mit dem filtrirten Auszuge die Reactionen vorzunehmen, oder man dampft die Tinctur oder die fragliche Flüssigkeit ein, versetzt mit Bleioxyd und Wasser, macerirt, fällt aus dem Filtrat gelöstes Blei mit Schwefelwasserstoff und prüft mit Gerbsäure und verdünnter Schwefelsäure etc.

Digitalinkörper. Digitalin (*Digitalina*, *Digitalinum*). Diese Bezeichnung umfasst mehrere glykosidische oder alkaloidische giftige Stoffe der *Digitalis purpurea* (des rothen Fingerhuts), welche als Digitalin in den Handel kommen und als Arzneimittel empfohlen sind. *Nativelle* giebt als Bestandtheile in der Digitalis an: Digitalin, Digitaleïn und eine substance crystallisée inerte. Die Blätter enthalten circa 1,2, die Samen 2 Proc. der gedachten Digitalinstoffe. *Walz* fand Dgitalin, Digitaletin, Digitaloin, Digitalacrin. Je nach der Art der Abscheidung ist das sogenannte Digitalin ein Gemisch zweier oder mehrerer der genannten und im Ganzen wenig gekannten Stoffe. Das *Merk*'sche Digitalin giebt mit conc. Salzsäure eine gelbliche, das Französische eine grüne Lösung, ersteres ist in Wasser leicht löslich, letzteres schwer löslich, das *Nativelle*'sche sogar in kochendem Wasser schwer löslich.

Walz beschreibt sein Digitalin wie folgt. Es bildet eine amorphe gelbliche, stark bittere, bei 137,5° schmelzende und über 200° verkohlende Substanz, welche sich in 125 Th. kaltem und 42 Th. kochendem Wasser, in $2^1/_2$ kaltem und weniger kochendem absolutem Weingeist, in 80 Th. Chloroform und in 20000 Th. kaltem Aether löst. Die Lösungen sind röthlich und werden später bräunlich. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in Zucker und Digitaletin etc. zersetzt. Digitaletin krystallisirt in Warzen oder Körnern, schmeckt in wässriger Lösung bitter, ist in 850 Th. kaltem und 230 Th. kochendem Wasser, in $3^1/_2$ Th. Weingeist und in 2000 Th. Aether löslich. Von conc. Salzsäure und auch von Aetzammon wird es gelöst, daraus aber durch Wasser wieder gefällt. Conc. Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Olivengrün übergeht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Zucker und Digitaliretin.

Ueber Reactionen und den Nachweis des Digitalins, eines physikalisch und chemisch nicht charakterisirten Körpers, lässt sich nichts Bestimmtes sagen. *Dragendorff* verdanken wir in dieser Beziehung wenigstens einige Notizen. Schon bei den Alkaloiden S. 231, 232, 234 241 etc. ist des Digitalins und seiner Abscheidung aus Gemischen und bei Vergiftungen Erwähnung geschehen; es müssn diese Notizen an dieser Stelle herangezogen werden. Nach *Dragendorff* geht das Digitalin aus saurer Lösung beim Ausschütteln in Petroläther nicht, dagegen aber in Aether und Benzin über (und schliesst sich in dieser Beziehung anderen schwach alkaloidischen Substanzen an). Auch aus sauer und alkalischer Lösung geht es in Chloroform und Amylalkohol, jedoch nur zum Theil über. *Dragendorff* sagt in seiner »gerichtlich-chemischen Ermittelung von Giften«: In manchen Fällen wird es möglich sein, aus dem sauren wässrigen Auszuge den Digitalinkörper mittelst Benzins so rein auszuziehen, dass man ihn an seinen charakteristischen Reactionen erkennen dürfte, namentlich dann, wenn man zunächst die saure Lösung mit Petroleumäther, hierauf mit Benzin (kalt) ausschüttelt, dadurch einen kleinen Theil des Digitalins mit einer grösseren Anzahl verunreinigter Stoffe fortnimmt und nun, nachdem durch Zusatz von Magnesia der grössere Theil der freien Säure gesättigt ist, mit neuen Mengen warmen Benzins den zurückgebliebenen grösseren Theil des Digitalinstoffes auszieht. Gerade der Theil des käuflichen Digitalins, der mit Benzin, Chloroform etc. ausgeschüttelt werden kann, giebt die Reaction mit Schwefelsäure und Brom, dagegen wird er durch Salzsäure nicht grün gefärbt.

Nach *Homolle* wird der wässrige Auszug mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform eingedampft und der verbleibende Rückstand mit Weingeist aufgenommen. Diese weingeistige Lösung (oder der ursprüngliche weingeistige Auszug der Untersuchungssubstanz) wird mit frischgefälltem Bleioxydhydrat digerirt, dann filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, zur Syrupdicke eingedampft, mit Chloroform ausgeschüttelt und letzteres abgedunstet.

Einfach ist es, den Untersuchungsgegenstand mit Wasser oder, besteht er in Contentis, Erbrochenem etc., mit Weingeist zur extrahiren, den wein-

geistigen Auszug im Wasserbade einzudampfen, dann den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und zu filtriren. Diese wässrige Lösung oder jener wässrige Auszug wird mit Bleiessig versetzt und nach einigen Stunden der Maceration filtrirt. Das Filtrat theilt man in zwei Theile. In dem einen Theile fällt man das gelöste Blei vorsichtig mittelst verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt nach einigen Stunden und nimmt einen Ueberschuss Schwefelsäure durch Natronbicarbonat weg, vermeidet aber einen Ueberschuss des Natronsalzes. Den anderen Theil obigen Filtrats schüttelt man mit Aether oder Chloroform aus. Die Fällung des Digitalinstoffes mit Gerbsäure, die Digestion des gerbsauren Niederschlages mit Bleioxyd und Extraktion durch Weingeist giebt nur dann ein befriedigendes Resultat, wo man es mit einer grossen Menge des Giftes zu thun hat.

Reaktionen auf Digitalinkörper. So wenig jeder der Digitalinkörper charakterisirt werden kann, mit ebenso geringer Bestimmtheit lassen sich charakteristische Reactionen angeben. Keine Reaction in mässig verdünnten Lösungen erfolgt auf Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure. — Jodjodkalium bewirkt eine vorübergehende Trübung. — Dagegen erzeugen Fällungen: Phosphomolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid. Die Phosphomolybdänsäurefällung ist weisslich und löst sich in einem starken Ueberschuss Aetzammon mit blaugrüner, nach circa einer halben Stunde in Gelblichgrünlich übergehender Farbe. — Goldchlorid und auch Kalibichromat bewirken eine nur nach einiger Zeit eintretende Trübung. Die Goldchroridfällung ist meist krystallinisch. — Conc. Schwefelsäure löst mit braunrother, nach 12—20 Stunden kirschroth werdender Farbe, — ebenso das Erdmann'sche Reagens, und das — Fröhde'sche Reagens löst schnell durch Orange und Kirschroth in Dunkelbraun übergehend. — Wird die schwefelsaure Digitalinlösung unter einer Glasglocke mit Bromdämpfen in Berührung gebracht, so findet eine violettrothe Färbung statt (*Dragendorff*). Oder wird zur Lösung in conc. Schwefelsäure allmählig Bromwasser gesetzt, so tritt hellpurpurne Färbung, welche mehrere Stunden anhält, ein (*Otto*). (Helleboreïn giebt nach Marmé im ersteren Falle eine ähnliche Reaction, im zweiten Falle Delphinin, Solanin u. a.) — Gerbsäure erzeugt eine weissliche Trübung oder käsige Fällung in der neutralen Lösung, welche auf naherigen Zusatz von wenig Salzsäure oder Schwefelsäure stärker wird. Diese Trübung erscheint nicht oder ist bedeutend geringer, wenn die Lösung vorher mit Salzsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht war. Der Niederschlag ist auch in einem Ueberschuss der Gerbsäurelösung löslich.

Da der Leichenbefund keine pathologischen Veränderungen*) aufweist, welche auf eine Vergiftung mit Digitalisstoffen schliessen lassen, er also keine charakteristischen Kennzeichen der stattgefundenen Vergiftung mit Digitalisstoffen wahrnehmen lässt, der chemische Nachweis gewissermassen

*) Angegeben werden: erweiterte Pupillen, blutreiche Gehirnhäute, entzündete Magenschleimhäute.

schwierig ist, so müsste die Prüfung der Vergiftungssymptome die chemische unterstützen. Aber auch hier bietet sich nicht viel Charakteristisches. Wie es scheint, ist die Wirkung eines jeden der Digitalisstoffe, wenn diese auch als wahre Herzgifte aufgefast werden müssen, eine modificirte und veranlassen auch andere Glykoside, z. B. wie Helleboreïn, Convallamarin, Antiarin, Wirkungen, welche denen der Digitalisstoffe nicht unähnlich sind. *Dragendorff* spricht dagegen von charakteristischen Digitalinwirkungen und nimmt für dieselben in Anspruch: Verlangsamung der Herzthäthigkeit und Respiration, Störungen im Darmkanal, welche sich bis zur Gastroenteritis steigern können, und Pupillenerweiterung, welche sich meistens nach innerer Anwendung des Digitalins einstellen soll. Da das Digitalin sich so sehr leicht zersetzt, es sich auch im Harn nicht wieder findet, so ist sein Nachweis in den Contentis nach einem Tage der Vergiftung kaum mehr möglich. Im Erbrochenen dürfte es sich leicht auffinden lassen. In dem grosses Aufsehen erregenden Vergiftungsfalle des Dr. *de la Pommerais* konnten *Tardieu* und *Roussin* allerdings in den Contentis der Frau *de Pauw* noch 13 Tage nach dem Tode derselben und in Theilen des Fussbodens, wo Erbrochenes gelegen hatte, das Digitalingift nachweisen, es hatte aber auch diese Frau wahrscheinlich soviel Digitalin erhalten, dass daran ein Dutzend Menschen hätten sterben können. Behufs Constatirung des Digitalinstoffes wurden mit den weingeistigen und wässrigen Auszügen physiologische Versuche angestellt, indem man z. B. Hunden in den Schenkeln Einschnitte machte, in die Wunden wässrige Lösungen jener Auszüge einführte und dann die Wunden zunähte. In allen Fällen konnte die Verminderung des Herzschlages und sonstige Symptome einer Digitalinvergiftung constatirt werden. Die chemischen Reactionen bestanden in der Fällung der Giftlösung durch Tannin, in der purpurrothen Färbung durch conc. Schwefelsäure und in der Grünfärbung durch conc. Salzsäure.

Medicinische Anwendung haben von der *Digitalis purpurea* gefunden ein Extrakt, eine weingeistige und eine mit Aetherweingeist bereitete Tinctur, hauptsächlich aber das Kraut oder die Blätter, gewöhnlich als Pulver oder im Aufguss. Die Blattnerven bilden auf der unteren Seite des Blattes ein stark weissfilzig hervortretendes Adernetz, welches gegen das Licht gehalten dunkel erscheint. Innerhalb der Maschen beobachtet man dann ein noch feineres Adernetz.

Quercitrin, Quercimelin, Quercitrinsäure, $C^{66}H^{30}O^{34}$, ein neutrales Glykosid aus der Rinde von *Quercus tinctoria Mich.*, dem Quercitron des Handels, bildet aus Wasser oder Weingeist krystallisirt oder abgeschieden ein aus mikroskopischen Tafeln bestehendes chromgelbes Pulver, welches beim Erhitzen bis auf 200° schmilzt und sein Krystallwasser verliert. Es ist geruchlos, in seiner wässrigen oder weingeistigen Lösung etwas bitter schmeckend, in 2500 Th. kaltem, und in 150 Th. kochendem Wasser, in 25 Th. absolutem kalten und in 4 Th. kochendem Weingeist löslich; reichlich wird es von wässrigen Alkalien und Aetzammon, auch von heisser Essigsäure gelöst, dagegen ist es in Aether kaum löslich. Es setzt sich beim Erkalten einer Quercitronabkochung ab.

Quercitrin wird aus seiner neutralen Lösung durch Bleiessig fast vollständig ausgefällt, auch Bleizuckerlösung bewirkt eine gelbe Fällung, welche in Essigsäure löslich ist. — Kupferacetat, Zinnchlorür bewirken ebenfalls eine Fällung. — Eisenchlorid bewirkt eine dunkelgrüne Färbung. — Auf Gold- und Silberlöung wirkt es reducirend, jedoch auf kalische Kupferlösung erst beim Erwärmen. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure geht es hauptsächlich in Oxalsäure über. — Durch verdünnte Mineralsäure wird es in Quercetin und Zucker (Jsodulcit) gespalten.

Isodulcit krystallisirt in Krystallen, welche zwischen den Zähnen krachen, sich leicht in Wasser und in Weingeist lösen, kalische Kupferlösung reduciren, aber nicht gährungsfähig sind.

Quercetin, Meletin, $C^{54}H^{18}O^{24}$, Spaltungsproduct des Quercitrins, Rutins, Rhamnetins, Thujins, wird auch fertig gebildet im Pflanzenreich angetroffen, wie im Fisetholz (Kernholz von *Rhus Continus L.*), den Persischen Gelbbeeren (Avignonkörner), den Beeren von *Hippophaë rhamnoïdes L.*, der Stammrinde des Apfelbaums, den grünen Theilen der *Calluna vulgaris Salisb.*, den Blättern und Blüthen der Rosskastanie, den Blüthen des Hartriegels (*Cornus mascula L.*) etc. Es bildet ein citronengelbes krystallinisches Pulver, welches bis auf 250⁰ erhitzt ohne Zersetzung schmilzt, bei höherer Temperatur aber theils sublimirt, theils verkohlt. Es ist geruchlos und in Lösung schwach bitterlich schmeckend. In kaltem Wasser ist es fast gar nicht, in heissem Wasser wenig und mit gelber Farbe löslich. Verdünnte Aetzalkalien und Aetzammon lösen es mit goldgelber Farbe. Essigsäure löst es in der Wärme reichlich. — Bleizucker fällt es aus weingeistiger Lösung mit ziegelrother Farbe. — Eisenchlorid bewirkt eine dunkelgrüne Färbung, welche in der Wärme in Dunkelroth übergeht. — Verdünnte Mineralsäuren zersetzen es nicht. — Auf Gold-, Silber- und kalische Kupferlösung wirkt es in der Wärme reducirend.

Cyclamin, Arthanitin, $C^{40}H^{34}O^{20}$, ein giftiges Glykosid, welches in den Knollen des Saubrods (*Cyclamen Europaeum L.*,) wahrscheinlich auch in geringer Menge in den Wurzeln von *Primula veris L.*, *Anagallis arvensis L.* und *Limosella aquatica L.* angetroffen wird. Vergiftungsfälle mit tödtlichem Ausgange scheinen noch nicht vorgekommen zu sein. Das Cyclamin bildet eine zerreibliche, weisse, amorphe, äusserst scharf schmekkende, geruchlose, neutrale Substanz, welche in feuchter Luft oder mit Wasser angefeuchtet aufquillt, sich dann leicht in Wasser löst. Die Lösung soll schwach fluoresciren, beim Schütteln stark schäumen und bis auf 70⁰ erhitzt in Folge sich abscheidenden geronnenen Cyclamins trübe werden. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, dagegen unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Conc. Schwefelsäure löst es zuerst mit gelber, dann dauernd violettrother Farbe. — Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht spaltet es sich in Zucker und Cyclamiretin, welches sich in Gestalt eines weissen körnigen harzartigen Niederschlages abscheidet, in Wasser und Aether kaum, in Wein-

geist leichter löslich ist. Emulsin bewirkt bei 30—35° eine ähnliche Spaltung. — Bleizucker, Silbernitrat und auch Kupfersulfat erzeugen in der Cyclaminlösung Niederschläge.

Die Wirkung der Knolle des *Cyclamen Europaeum* ist eine heftig reizende. 4—5 Gm. der Knolle bewirken Erbrechen und Durchfall und soll in grösserer Menge Entzündung der Darmwege, kalte Schweisse, Ohrenklingen, Schwindel, Krämpfe, heftiges blutiges Erbrechen und blutige Stuhlgänge und selbst den Tod herbeiführen. Durch Rösten verliert die Knolle ihre Schärfe und Giftigkeit und dient wegen ihres Stärkemehl- und Zuckergehalts den Tartaren als Nahrungsmittel. Behufs des Nachweises wird mit 75proc. Weingeist in der Wärme extrahirt, der Auszug auf $^{2}/_{3}$ seines Volums abgedampft, nach dem Erkalten filtrirt und nun das Filtrat über conc. Schwefelsäure bei gelinder Wärme bis auf einen geringen flüssigen Rückstand abgedunstet, dann kalt gestellt, das pulvrig abgeschiedene Cyclamin in Weingeist gelöst, mit kalkfreier thierischer Kohle geschüttelt und das Filtrat wiederum über conc. Schwefelsäure abgedunstet.

Daphnin, $C^{62}H^{38}O^{38}$, ein alkaloidischer, nach Zwenger glykosidischer Bitterstoff der Rinde und anderer Theile mehrerer Seidelbastarten wie von *Daphne Mezerum*, *D. Laureola*, *D. alpina*, *D. Gnidium* etc. Es bildet farblose kleine säulenförmige oder nadelförmige Krystalle, welche 8 Aeq. Wasser enthalten, das sie bei 100° verlieren. Bei 200° schmelzen sie und erstarren zu einer krystallinischen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt liefert es ein Sublimat (Daphnetin). Der Geschmack ist schwach bitter, hinterher herb. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kaltem Weingeist noch weniger, in heissem Wasser und Weingeist leicht, gar nicht in Aether löslich. Erwärmte Essigsäure löst es ebenfalls leicht; die Lösungen der Aetzalkalien und Alkalicarbonate lösen es mit goldgelber Farbe. — Mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt zerfällt es in Zucker und Daphnetin. Emulsin und auch Hefe bewirken eine ähnliche Spaltung. — Kalte Salpetersäure färbt es roth. — Eisenchlorid färbt die Lösung blau, in der Wärme gelb und scheidet beim Kochen einen dunkelgelben Niederschlag ab. — Bleiacetatlösung bewirkt keine Veränderung, Bleiessig färbt die Lösung gelb und beim Kochen scheidet eine gelbe Verbindung von Daphnin mit Bleioxyd ab. — Kalische Kupferlösung wird nur schwer reducirt.

Daphnetin ($C^{38}H^{14}O^{18}$) krystallirt in gelblichen oder farblosen Prismen, welche schon unterhalb einer Temperatur von 250° schmelzen und sublimiren, beim Erwärmen schwach nach Cumarin riechen, etwas sauer reagiren, herb schmecken, kaum löslich in Aether sind und sich schwer in Wasser und Weingeist, darin leicht aber in der Wärme lösen. Die heisse wässrige Lösung ist von gelber Farbe.

Seidelbast, Kellerhals. Die Daphnoiden sind weniger giftig durch das darin vorhandene Daphnin, als vielmehr durch einen äusserst scharfen blasenziehenden, dunkelgrünen, fettig-harzigen, in Weingeist, Aether und Oelen löslichen Stoff, fast ohne Geruch, aber von brennendscharfem Ge-

schmack. Symptome der Vergiftung sind heftiges Brennen oder Entzündung der Mundhöhle und des Schlundes, heftiges Erbrechen, Diarrhöe, (Pupillenerweiterung), Krämpfe, Betäubung, welche mit dem Tode endigen können. Todesfälle bei Kindern in Folge des Genusses der Früchte des Seidelbastes sind häufig vorgekommen. Diese Früchte sind Beeren (bei *Daphne Mezereum* scharlachroth, bei *D. Laureola* schwarz) innen gelblich, saftig, mit einem spitzen, nüsschenförmigen Samenkern, welcher jenes scharfe Oel enthält. Die Früchte von *Daphne Gnidium* waren als 'Kellerhalskörner oder Bergpfeffer (*Fructus Coccognidii*) früher officiell. Die Rinde, *Cortex Mezerei*, von *Daphne Mezereum* ist noch officinell. Letztere soll wie die Früchte mitunter zur Verschärfung des Essigs Anwendung finden, auch vom gewöhnlichen Manne als Purgativum und Diureticum, selbst verbrecherisch als Abortivum(!) benutzt werden. Die Wirkung ist verschieden und zu einer Vergiftung mit tödtlichem Ausgange gehören 10—30 frische Beeren, 2—4 Gm. der getrockneten gepulverten Beeren, 4—8 Gm. der trocknen Rinde. Gegenmittel sind Oelemulsionen, Eigelb, Opium. Der Leichenbefund ergiebt gewöhnlich eine Entzündung der Verdauungswege. Die Früchte des Kellerhalses sind unter Purgirkörner eingehender behandelt.

Der Nachweis des Daphnegiftes in den Contentis wird in Folge der Hyperemesis und Hypercatharsis stets schwer fallen, eher in dem Erbrochenen möglich sein, leichter in etwa vorhandenen Theilen des Vegetabils.

Die wässrige Abkochung giebt fast mit allen Reagentien auf Alkaloide Reactionen. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure erzeugen einen hellbräunlichen flockigen, in Weingeist löslichen Niederschlag, — Pikrinsäure nach und nach eine schwache Trübung, — Kalibichromat einen kaffeebraunen, — Eisenchlorid ein schwarzgrauen, in Weingeist nicht löslichen, — Kupfersulfat einen braungrünlichen, — Jodjodkalium einen braungelblichen, — Natronphosphomolybdänat einen graugrünen Niederschlag. Sämmtliche Niederschläge sind stark und setzen sich gut ab. — Kaliumcadmiumjodid und Kaliumquecksilberjodid erzeugen trübe machende Niederschläge, welche sich schwer absetzen, — ebenso Bromwasser. — Lässt man conc. Schwefelsäure sanft in eine Schicht der Abkochung einfliessen, so dass sie sich am Grunde sammelt, so findet hier starke Bräunung statt und die darüber stehende Flüssigkeit füllt sich mit einem flockigen Niederschlage. — Gerbsäure fällt nicht.

Der weingeistige Auszug des Untersuchungsgegenstandes wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Aether ausgeschüttelt, und der Aetherauszug abgedunstet. Dieser hinterlässt eine wenig schmierige harzartige scharfschmeckende Substanz (den scharfen Stoff), welche sich nur zum geringen Theile in Aetzammon löst. Die Flüssigkeit, welche mit Aether ausgeschüttelt war, durch Abdampfen von Aether befreit und mit Wasser verdünnt und filtrirt ist, giebt mit den oben erwähnten Reagentien geringere Reactionen.

Convolvulin (*Mayer's*), *Büchner's* Jalapin, *Kayser's* Rhodeoretin, ist ein Glykosid aus den ächten Jalapenknollen *Tubera Jalapae*,

von *Convolvulus Purga Wend.*, und bildet circa 90 Proc. des officinellen Jalapenharzes, *Resina Jalapae*, oder den Theil dieses Harzes, welcher in Aether oder Chloroform nicht löslich ist. *W. Meyer* gab ihm die Formel $C^{62}H^{50}O^{32}$. Es. bildet den wirksamen Bestandtheil des Jalapenharzes. Im reinen Zustande stellt es eine farblose, in dünnen Schichten durchscheinende, ausgetrocknet eine spröde, bei 140° erweichende, bei 150° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzende, geruch- und geschmacklose Substanz, deren weingeistige Lösung Lackmuspapier röthet. In Wasser ist es kaum, in Weingeist sehr leicht, in Aether gar nicht löslich, ebenso unlöslich ist es in Benzin, Petroleumäther, kaum löslich in Chloroform. Von Amylalkohol wird es sehr schwer, von Schwefelkohlenstoff kaum gelöst. — Conc. Schwefelsäure löst es allmählig mit amaranthrother Farbe. — Mit Salzsäure eingedampft hinterlässt es einen grauen Rückstand, welcher sich mit conc. Schwefelsäure kirschroth färbt. — Durch Hineinleiten von Salzsäuregas in die weingeistige Lösung wird es in Convolvulinol und Zucker gespalten. — Es löst sich in Aetzalkalilösung, wird aber aus dieser Lösung durch Säuren nicht gefällt, weil es dann in die in Wasser lösliche Convolvulinsäure verwandelt ist. Convovulin und Covolvulinsäure mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt spalten sich in Couvolvulinol und Zucker. — Weingeistige Convolvulinlösung giebt mit Silbernitrat einen sich nicht ballenden, in Aetzammon löslichen, in Salpetersäure unlöslichen, am Lichte bald sich schwärzenden Niederschlag.

Convolvulinsäure bildet eine weisse, hygroskopische, bei 110° schmelzende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, in Aether nicht lösliche Substanz.

Durch die Unlöslichkeit in Aether und theilweise in Chloroform unterscheidet sich das Covolvulin hinreichend vom Jalapin und der Gambogiasäure (Gummiguttgelb), durch seine Unlöslichkeit in Benzin und Petroleumäther von dem Koloquintenharze (Colocynthin), dem Elaterin, dem Lärchenschwammharz (welches in warmen Benzin löslich ist). Myrrhaharz ist in Schwefelkohlenstoff leichter löslich und Aloëharz in Alkalicarbonatlösung löslich. Durch diese verschiedene Löslichkeit und Nichtlöslichkeit des Convolvulins in den verschiedenen Lösungsmitteln ist eine Trennung von den genannten Harzen und Substanzen, von welchen es in Arzneien zuweilen begleitet ist, leicht ausführbar. Vergl. unter „Drastisch wirkende Harze, Gummiharze und einige andere ähnlich wirkende Stoffe“ S. 259.

Jalapenharz, *Resina Jalapae*, das mittelst Weingeistes aus der Knolle von *Convolvulus Purga Wend.* extrahirte Harz, bildet, wie es im Handel vorkommt, ein trocknes gelbbraunes, auf dem Bruche glänzendes, zerreibliches, in Weingeist völlig lösliches, in kleinen Gaben stark Purgiren bewirkendes Harz. Verfälscht kommt es vor mit dem Harze der Stengeljalape (*Stipites Jalapae*), Guajakharz, Lärchenschwammharz, Aloëharz etc. Das zu Pulver zerriebene Jalapenharz darf an Aether oder an erwärmtes Chloroform (welche möglichst weingeistfrei sein müssen) nicht mehr als 10 Proc. (Para-Rhodeoretin) abgeben. Eine grössere Menge des Gelösten

deutet auf Lärchenschwammharz, Guajakharz, Colophon, Sennaharz, Tolubalsamharz. Der in Aether oder Chloroform nicht gelöste Theil des Jalapenharzes giebt mit Natroncarbonatlösung erwärmt nichts ab. Was von dieser Flüssigkeit gelöst wird, kann sein: Aloëharz, Guajakharz, Colophon, Koloquintenharz. *Kohlmann* fand das spec. Gew. des echten Jalapenharzes zu 1,146 und das Harz aus *Convolvulus Orizabensis* zu 1,047. Ersteres Harz muss also in einer kalten Lösung aus 32 Th. hartem Zucker und 68 Th. Wasser untersinken.

Jalapenknollen, *Tubera Jalapae.* Von dem Pulver aus echten Knollen von *Convolvulus Purga Wend.* wird gefordert, dass es mindestens 10 Proc. Harz enthalte. Man erwärmt 10 Gm. des Pulvers mit circa 20 Gm. 90proc. Weingeist bis zum Aufkochen, bringt das Ganze in einen kleinen Deplacirtrichter und deplacirt mit warmem Weingeist. Der in einem tarirten Schälchen eingedampfte Auszug wird mit heissem Wasser ausgeknetet und gewaschen und dann in demselben Schälchen getrocknet und gewogen. Dann wird er zerstückelt und mit Aether oder warmen Chloroform behandelt, um eine Verfälschung mit dem Pulver der Stengeljalape (vergl. unter Jalapenharz) zu erforschen. Aus dem Harze der echten Wurzel werden höchstens 7—10 Proc., aus dem Harze der Stengeljalape 20—23 Proc. gelöst.

Jalapin, Pararhodeoretin, *Kayser's* Scammonin. $C^{68}H^{56}O^{32}$, ist ein Glykosid in den Jalapenstengeln (von *Convolvulus Orizabensis L.*) und dem Scammonium (dem eingetrockneten Milchsafte von *Convolvulus Scammonia L.*). Es ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Convolvulin (siehe dass.) sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Löslichkeit in Chloroform und Aether. In Amylalkohol ist es leichtlöslich, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzin, nicht löslich in Petroleumäther. Silbernitrat erzeugt in der weingeistigen Lösung einen zusammenballenden und nur langsam im Lichte sich schwärzenden Niederschlag.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuern zerfällt das Jalapin aus den Jalapenstengeln in Jalapinol und Zucker, das aus dem Scammonium in Jalapinolsäure und Zucker. Jalapinol bildet eine weisse krystallinische, kratzend schmeckende, schwach saure, nicht in Wasser, leicht in Aether und Weingeist lösliche Substanz, welche sich beim Lösen in Alkalilösungen in Jalapinsäure verwandelt. — Jalapin in ätzenden Alkalilösungen oder Ammon gelöst, oder mit Alkalicarbonatlösung gekocht verwandelt sich ebenfalls in Jalapinsäure, eine amorphe saure, kratzende süsslich schmeckende, in Wasser und Weingeist leicht, schwer in Aether lösliche Substanz.

Turpethin, $C^{68}H^{56}O^{32}$, ist ein Glykosid aus der Turpethwurzel (von *Ipomoea Turpethum R. Br.*). Es bildet eine braungelbe, bei 183° schmelzende, geruchlose, allmählich scharf und bitterlich schmeckende, harzartige Substanz, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in

Weingeist. Conc. Schwefelsäure löst es mit anfangs rother Farbe. — Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es in Turpetholsäure und Zucker. Diese Säure krystallisirt aus verdünntem Weingeist in mikroskopischen Krystallen, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht, in Aether schwer löslich sind. Turpethin verwandelt sich beim Auflösen in Aetzkalilauge in Turpethsäure, eine gelbe, amorphe, bitter schmeckende, saure, in Wasser lösliche Substanz.

Drastisch wirkende Harze, Gummiharze und einige andere ähnlich wirkende Stoffe finden sich nicht allein in einer grossen Menge von Pillencompositionen, welche als Geheimmittel in den Handel kommen, sie sind auch nicht selten Bestandtheile von Liqueuren, welche theils Geheimmittel sind, theils auch zum Getränk in den Handlungen von Spirituosen und in den sogenannten Destillationen verkauft werden. Einige dieser drastisch wirkenden Stoffe müssen sogar den Giften beigezählt werden. Zum Nachweis drastischer Mittel wird man, da es davon unendlich viele Arten giebt, oft genöthigt, neben dem chemischen auch zum physiologischen Versuch seine Zuflucht zu nehmen.

Drastica überhaupt sind:

+ Aloë (*Aloë*).
Bryonienwurzel (*Radix Bryoniae*).
Crotonöl, Crotonsamen.
Elaterium.
Euphorbium.
Gratiola.
+ Gutti (Gummi-Gutti).
+ Jalappe (*Tubera Jalapae*).
+ Koloquinten.
+ Lärchenschwamm (*Agaricum*).
Nieswurz, grüne und schwarze.
Purgirkörner (*Semen Coccognidii*).
Purgirnüsse (*Semen Curcadis*).
Ricinussamen.
Saubrodknollen (*Tubera Arthanitae*).
Scammonium.
Schöllkraut (*Chelidonium*).
Veratrum (weisse Nieswurz).
Turpethwurzel.
Zeitlosen-Samen und Zwiebeln.

Von vorstehenden drastischen Mitteln sind bei uns in Deutschland die mit + bezeichneten die gebräuchlichsten oder doch diejenigen, auf welche man bei einer Untersuchung von drastischen Mitteln zunächst sein Augenmerk zu richten hat. Die Aloë ist wegen ihres geringen Kaufpreises ein sehr gewöhnliches, vom gemeinen Manne gern gebrauchtes Purgirmittel, das widersinnig genug auch in den Hämorrhoidal-, Magen- und Bitter-Schnäpsen und besonders im Lebenselixir einen Hauptbestandtheil bildet. Bei Untersuchung solcher Getränke und Mittel muss man daher in erster Linie auf Aloë vigiliren.

Aloë. Von diesem eingetrockneten Pflanzensafte verschiedener Aloëarten kommen verschiedene Sorten in den Handel, von welchem die sogenannte Capaloë, *Aloë lucida*, bei uns die gebräuchlichste ist. Seltene Sorten sind Leberaloë, Barbadosaloë, welche wiederum in England und Amerika häufige Anwendung finden. Die hier folgenden Notizen beziehen sich hauptsächlich auf die Capaloë, obgleich sie sich mehr oder weniger auch auf andere Aloëarten anwenden lassen. Der Geschmack der Aloë ist stark bitter, der Geruch eigenthümlich.

Die Aloë löst sich mit einem Vielfachen Wasser angerührt trübe milchig gelb. Das Filtrat ist klar und gelb. Sie ist in Weingeist fast vollständig mit braunrother Farbe, in Aether zu einem geringen Theile mit citrongelber Farbe, in Chloroform (wenn weingeistfrei) nicht löslich. Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Terpenthinöl lösen geringe Spuren. Alkalische Flüssigkeiten lösen vollständig mit dunkelrother Farbe.

Die Aloë besteht aus einem 60—80 Proc. betragenden, in Wasser löslichen und einem 20—40 Proc. betragenden, in Wasser unlöslichen, in Weingeist leicht löslichen Stoff. Der erstere Stoff, den wir Extraktivstoff nennen wollen, enthält die drastisch wirkenden Bestandtheile der Aloë, der andere, gewöhnlich mit Aloëharz bezeichnete Stoff, ist kaum von eröffnender Wirkung. — Die wässrige Lösung des extractiven Stoffes hat die Eigenschaft, je nach ihrer Concentration und Temperatur mehr oder weniger des Aloëharzes zu lösen. Daher kommt es, das der wässrige filtrirte Auszug auf Zusatz weniger Tropfen Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit sich pomeranzengelb trübt, beim Erwärmen wieder klar wird. Die Reactionen, welche auf Zusatz saurer oder neutraler wässriger Reagentien entstehen, sind nur Folge dieser Trübungen und daher nur scheinbare Reactionen, Bleiacetatlösung jedoch erzeugt anfangs eine käsige, bald sich klebrig zusammenballende Fällung. — Die filtrirte wässrige Lösung des Aloëextraktivstoffes färbt sich auf Zusatz von Aetzammon, dünner Aetzkalilauge oder Natroncarbonatlösung ohne Trübung dunkelgelblichroth oder rubinroth und mit circa einem $^1/_2$ bis gleichem Volum Salpetersäure von 1,4—1,5 spec. Gew. geschüttelt färbt sie sich durch Braun übergehend dunkelgrasgrün. Erhitzt man dann, bis die Salpetersäure freiwillig einwirkt und überlässt die Flüssigkeit sich selbst, so ist sie nach beendigter Reaction dunkelrothbraun oder dunkelgelbroth und wird auf reichlichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelbroth getrübt. Der dadurch entstandene Niederschlag setzt sich ziegelroth ab und die darüberstehende Flüssigkeit ist gelbroth bis roth. — Die wässrige Lösung des Aloëextraktivstoffes giebt auch in starker Verdünnung mit Phosphomolybdänsäure einen blassgelben käsigen Niederschlag, der in Weingeist löslich ist und sich nach Vermischen mit Aetzammon im Ueberschuss zu einer olivengrünen Flüssigkeit löst. — Mit nur (schwachweingeistiger) wässriger Gerbsäurelösung giebt sie einen starken, in Weingeist löslichen Niederschlag, welcher bald harzig zusammengeht und sich an die Gefässwandung ansetzt, beim Erhitzen sich wieder auflöst und dann beim Erkalten wiederum, aber nicht harzig abscheidet. — Die wässrige Aloëextraktivstofflösung entwickelt beim Eindampfen den eigenthümlichen Aloëgeruch, der auf Zusatz von Natroncarbonat kräftiger hervortritt.

Wird die wässrige filtrirte Aloëextraktivstofflösung längere Zeit (1 Stunde) mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht (nach *Hlasiwetz*) Paracumarsäure, welche in Wasser wenig löslich ist und mit bis zur Farblosigkeit verdünnter Eisenchloridlösung eine dunkelgoldbraune Lösung giebt. Man fällt die Aloëlösung mit Bleiacetat aus, lässt absetzen, filtrirt, fällt aus dem Filtrat mittelst starken Ueberschusses verdünnter

Schwefelsäure gelöstes Blei, filtrirt und kocht das Filtrat circa 50—70 Minuten. Nach dem Erkalten schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Aether aus, trocknet die Aetherlösung ein, löst den Rückstand (unreine Paracumarsäure) in wenig kochendem Wasser und stellt bei Seite. Letzteres wiederholt man nochmals, wenn die Säure noch zu gefärbt wäre. Die Krystallchen löst man in Weingeist und prüft mit der stark verdünnten Eisenchloridlösung.

Das Aloëharz, der nach dem Behandeln der Aloë oder des weingeistigen eingetrockneten Aloëauszuges mit einem Vielfachen Wasser verbleibende harzartige Rückstand, ist, so lange es Wasser enthält, braungelb, dickflüssig und schmierig, nach dem Austrocknen braun oder braungrün, in dünnen Splittern braunroth durchscheinend. Das von Extraktivstoff freie Aloëharz ist unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroläther, dagegen löslich in Weingeist (mit braungelber Farbe), kalter und warmer Natroncarbonatlösung, Aetzammon, verdünnter Aetzkalilauge (mit bräunlich rother oder rubinrother Farbe), etwas in kochender concentrirter Zuckerlösung (beim Erkalten trübt sich die Lösung), leicht in kochendem Glycerin (welche Lösung beim Erkalten sich wenig, nach mehreren Stunden stärker trübt), endlich in nicht zu verdünnten wässrigen Lösungen des Aloëextraktivstoffes.

Trennung des Aloëharzes von anderen Harzen. Das Verhalten des Aloëharzes gegen Lösungsmittel ist immerhin ein charakteristisches und lässt sich die Trennung desselben von anderen Harzen leicht bewerkstelligen. Das Gemisch, worin die Aloë nachzuweisen ist, wird wenn flüssig eingedickt, wenn trocken direct mit wasserfreiem Weingeist extrahirt, der weingeistige Auszug im Wasserbade eingedampft und mit einer 50—100fachen Menge kaltem Wasser behandelt, um damit die durch Weingeist extrahirten, aber in Wasser löslichen Stoffe zu sammeln. Der im Wasser unlösliche Rückstand ist das Aloëharz oder ein Gemisch aus verschiedenen Harzen. Mittelst weingeistfreien Chloroforms lässt sich Agaricumharz, Jalapin, Scammoniumharz, Sennaharz, Tolubalsam, Myrrhaharz, Guajakharz, Gummigutthrz daraus ausziehen und zwar durch längere Maceration oder durch eine Digestion bei circa 30° C. — Im ungelösten Rückstande sind vielleicht vorhanden: Aloëharz, Convolvulin (Jalapenharz, vergl. S. 257), Koloquintenharz. Zur Scheidung dieser Harze des Harzrückstandes übergiesst man diesen mit wenig concentrirter Natroncarbonatlösung und digerirt einige Stunden, erhitzt dann bis zum Aufkochen, giesst die klare Lösung ab und dafür eine neue Portion Natroncarbonatlösung auf und digerirt und kocht wieder, dies muss so oft geschehen, als die Salzlösung sich färbt. Diese löst das Aloëharz und Koloquintenharz. Convolvulin (Jalapenharz) bleibt ungelöst. Das Aloëharz wird von dem Koloquintenharz durch längere Maceration (ohne Wärmeanwendung) mit nicht zu concentrirter Natroncarbonatlösung, welche das Aloëharz löst, getrennt. Jene durch Erwärmen und Kochen gewonnene Lösung der Harze in Natroncarbonatlösung lässt man entweder einen Tag kalt stehen, damit sich das Kolo-

quintenharz abscheidet, oder man dampft die Lösung ein, macht sie trocken, entzieht dem Rückstande die Harze mit Weingeist, trocknet den Weingeistauszug ein und behandelt den Trockenrückstand aus dieser weingeistigen Lösung mit kalter Natroncarbonatlösung.

Aloë kann nicht als starkes Gift angesehen werden, obgleich Fälle bekannt sind, dass sie in starken Dosen (8—15 Gm.) in Folge bewirkter Hypercatharsis bei schwachen Personen unter Convulsionen einen letalen Ausgang herbeiführte. Ein Pferd mittlerer Grösse, welchem 50 Gm. Aloë auf einmal gegeben waren, sah ich in Folge davon verenden. Jedenfalls ist die Aloë ein der Gesundheit äusserst schädliches Mittel bei starkem oder längerem Gebrauch, während es in sehr kleinen Dosen ein Mittel bleibt, dessen sich der Arzt nicht entäussern kann. In starken Dosen (10 Gm.) kann sie leicht in den ersten Monaten der Schwangerschaft Abortus bewirken, ein wiederholter Gebrauch ruft Hämorrhoiden hervor, wenn die Disposition dazu vorhanden ist, oder erweckt seit Jahren verschwundene Hämorrhoidalleiden. Eine Eigenthümlichkeit ist es, dass mässig starke Dosen (0,5—1,0 Gm.) Aloë nicht stärker purgirend zu wirken pflegen, als starke Dosen (2,0—3,0 Gm.), und dass sich bei längerem Gebrauch der Verdauungsapparat so daran gewöhnt, dass er von der Aloë kaum noch afficirt wird. Der gemeine Mann macht von der Aloë häufig Gebrauch ohne Rücksicht auf Schwangerschaft, Blutflüsse, Hämorrhoiden etc. und nimmt in allen Fällen stets sehr starke Dosen (5—10 Gm.), indem er die für 1 Groschen gekaufte Aloë (mancher einfältige Apotheker*) und der unwissende Kaufmann giebt für dieses Geld bis zu 30—45 Gm.) in Schnaps auflöst und von der Lösung *ad libitum* trinkt. Wieviel Unheil dadurch schon enstanden ist, kann man sich denken. Da der Tod gewöhnlich nicht alsbald darauf erfolgt, so entgehen solche Vergiftungsfälle der allgemeinen Kenntniss. Mehrere Vergiftungen schwerer Art sind durch den Genuss des aloëhaltigen *Daubitz*'schen Hämorrhoidalliqueur vorgekommen, keiner derselben kam jedoch zu einem gerichtlichen Austrage, weil die Aerzte die Aloë nicht als Gift zu betrachten pflegen. Eine Substanz, welche in Mengen von 10 Gm. bei schwächlichen Personen den Tod herbeiführen kann, wäre immer in die Klasse giftiger Körper zu verlegen.

Der Nachweis der Aloë in Vergiftungsfällen wird sich möglich machen, wenn man die Contenta und inneren Darmwände, ferner die Dejecte mit Weingeist extrahirt, den Weingeistauszug eindampft und den hieraus gewonnenen Rückstand, wie oben angegeben ist, erst mit Wasser behandelt, und mit dem wässrigen Auszuge und dem Harze die obenbemerkten Reactionen vornimmt. War das wässrige Aloëextrakt die Vergiftungssubstanz, so ist die Sammlung des Harzes, welches in den Aloëextrakt nur in sehr kleinen Mengen vertreten ist, kaum ausführbar. Der Vollständigkeit halber mag hier ein von *Sonnenschein* in dessen

*) Der Apotheker darf Aloë gesetzlich nicht abgeben, aber der Kaufmann und kleine Drogist verkauft sie unbeanstandet.

Handbuch der gerichtlichen Chemie angegebenes Verfahren des Nachweises der Aloë noch einen Platz finden. Dieses Verfahren beruht in der Darstellung der **Chrysaminsäure**, einer Nitroverbindung. Diese Säure wird dadurch erhalten, dass man die Aloë (1 Th.) mit 8 Th. starker Salpetersäure in einem geräumigen Gefäss gelinde erwärmt, nach eingetretener Gasentwickelung vom Feuer nimmt und nach dem Erkalten die überschüssige Säure durch Destillation aus einer Retorte entfernt. Der hierbei verbleibende Rückstand wird noch einmal mit 3—4 Th. starker Salpetersäure destillirt. Aus dem Rückstande fällt Wasser ein Gemisch von Aloëtin- und Chrysaminsäure, die gebildete Oxal- und Pikrinsäure bleiben in Lösung. Das Gemenge der erwähnten gefällten Säuren wird in einem Mörser mit Kalicarbonat und Wasser zerrieben, die gallertartige Masse in einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, dann in einer grossen Menge siedenden Wassers gelöst, aus welchem das chrysaminsaure Kali in goldgelben Blättchen krystallisirt. Dieses Salz wird nun in der kochenden wässrigen Lösung durch Salpetersäure zersetzt und die ausgeschiedene Chrysaminsäure so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das durchgelaufene Wasser nicht mehr gelb, sondern purpurfarben erscheint. Die Chrysaminsäure ist ein gelbes, meist amorphes, zuweilen auch ein krystallinisches Pulver, welches beim langsamen Erhitzen unter Bildung gelber Dämpfe schmilzt, beim raschen Erhitzen verpufft, bitter schmeckt, sich wenig in kaltem Wasser löst, in kochendem mit Purpurfarbe löslich ist, sich auch leicht in Weingeist und Aether löst. Sie ist beständig, da sie mit verdünnten Mineralsäuren ohne Zersetzung gekocht werden kann, kochende starke Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsäure, concentrirte Schwefelsäure unter Entwickelung von Salpetrigsäure, Schwefligsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd in eine in Wasser unlösliche violette Substanz, von *Mulder* Chryjodin genannt. Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien lösen die Chrysaminsäure unter Zersetzung mit schwarzbrauner Farbe auf. Reducirende Substanzen verwandeln die Säure in Hydrochrysamid; Schwefel-Ammonium färbt dieselbe in der Kälte violett, beim Erwärmen indigblau, schweflichte Säure durch die ammoniakalische Lösung geleitet zuerst violett, dann braun. Die Salze dieser Säure krystallisiren meistens in Nadeln oder Schuppen, welche einen goldgrünen Metallglanz besitzen, in Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen verpuffen. Charakteristisch für die Erkennung ist das Verhalten gegen Barytlösung, welche einen rothen, in Wasser unlöslichen, und gegen Silberlösung, welche einen dunkelvioletten, ebenfalls in Wasser unlöslichen Niederschlag giebt. —

Jalape, Jalapenwurzel. Jalapenharz. **Jalapenwurzeln** werden die Knollen der in Mexico heimischen *Ipomoea Purga Wend.* genannt. Unter dem Namen *Tubera Jalapae* (siehe auch S. 258) sind sie officinell. Die Anwendung geschieht meist in Pulverform, selten in Pillen. Das daraus dargestellte Harz, Jalapenharz, *Resina Jalapae*, ist ebenfalls officinell. Meist kommt es in Pillen zur Anwendung. Die Jalapenwurzel besteht in 100 Th. aus 9—12 Proc. Harz, 15—20 Zucker, 10—15 Th. extractiven

Stoff, 10—15 Th. Stärkemehl und den übrigen Th. Pflanzenfasern. Die Stärkemehlkörner sind mikroskopisch klein, aber verschieden gross, gezont, einfach oder auch Zwillinge oder Drillinge. Ihr Kernpunkt liegt an dem einen Ende des Kornes. Das Harz ist in dem wässrigen Auszuge der Jalape, selbst wenn derselbe auch concentrirt ist, nicht löslich. Zum Nachweise der Jalape oder des Jalapenharzes wird die Substanz mit 90proc. Weingeist extrahirt und der eingedickte weingeistige Auszug mit warmem Wasser behandelt, welches Zucker und Extraktivstoff löst und das Harz zurücklässt.

Das Jalapenharz besteht aus zwei verschiedenen Harzen, nämlich 90—93 Proc. Convolvulin, 7—10 Proc. Jalapin. Das Verhalten beider Harze ist oben S. 256 und 258 angegeben. Trocknet man das Harz und behandelt es mit Chloroform oder Aether, so wird das Jalapin gelöst, das Convolvulin bleibt ungelöst. Enthalten Chloroform oder Aether Weingeist, so wird auch etwas Convolvulin gelöst; anderseits ist Convolvulin in einem jalapinhaltigen Chloroform oder Aether etwas löslich.

Das Convolvulin ist nicht oder nur in Spuren löslich in Aether, Chloroform, Benzin und Petroleumäther (Gummiguttgelb, Sennaharz, Scammoniumharz, Jalapin, Myrrhenharz werden leicht, Guajakharz und Lärchenschwammharz zum grössten Theile von Aether gelöst). Die Unlöslichkeit in Aether und Chloroform theilt das Convolvulin mit dem Harze der Aloë und der Koloquinten.

Das Convolvulin löst sich in kalter conc. Schwefelsäure mit amaranthrother, nach 10—15 Minuten in Braun übergehender Farbe. Zerrieben und mit Salzsäure betropft im Wasserbade eingetrocknet erhält man einen Rückstand, welcher sich in kalter conc. Schwefelsäure zuerst mit kirschrother, später in Braun übergehender Farbe löst. Seine weingeistige Lösung wird nur von Silberlösung gefällt. — Durch seine Unlöslichkeit in heisser wässriger Natroncarbonatlösung unterscheidet es sich von Aloëharz, Koloquintenharz, Gummiguttgelb, Guajakharz, es theilt aber diese Unlöslichkeit mit dem Jalapin (Scammoniumharz), Myrrhaharz, Tolubalsam, und zum grössten Theile mit dem Agaricumharz. (Löslich in heisser Natroncarbonatlösung sind: Aloëharz, Sennaharz, Koloquintenharz, Gummiguttgelb, zum Theil auch Guajakharz). — Die in der Wärme bewirkte Lösung des Convolvulins in verdünnter Aetzkalilauge erleidet durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure keine Fällung, höchstens eine Trübung. Diese Lösungsverhältnisse und die Reactionen des Convolvulins sind ausreichend, um das Jalapenharz aus Gemischen zu sondern und zu erkennen. (Vergl. auch S. 257 und 258).

Das Jalapenharz des Handels bildet eine spröde, graubraune, auf dem Bruche harzglänzende und gelbbraune, undurchsichtige, stark kratzend und bitterlich schmeckende, geruchlose Masse. Ein mit dem Harze aus den Jalapenstengeln verfälschtes Jalapenharz wird an Aether oder Chloroform mehr als 10 Proc. Lösliches abgeben, ohne im Uebrigen in heisser wässriger Natroncarbonatlösung löslich zu sein, und in Aetzkali gelöst auf Zusatz von Säure einen Niederschlag zu geben.

Tödtliche Wirkungen aus dem Gebrauch der Jalape und des Jalapenharzes scheint man bei Menschen noch nicht beobachtet zu haben. Eine drastisch wirkende Dosis Jalape bewegt sich zwischen 1 und 3 Grm., eine solche Dosis des Jalapenharzes zwischen 0,2 und 0,6 Grm. Eine häufigere Aufgabe wird es sein, eine Verfälschung des Jalapenpulvers mit dem Pulver der Stengeljalape oder eine Verfälschung des Jalapenharzes mit dem Harze der Stengeljalape nachzuweisen, oder das Harz in Pillen, die als Geheimmittel verkauft werden, zu erforschen. Im Uebrigen nehmen die Geheimmittelschwindler selten das Jalapenharz, greifen viel mehr zu den billigen Drasticis, wie Aloë, Gutti. (Vergl. auch S. 257).

Gutti, Gummigutt (*Gummi-resina*, *Gutti*) ist der eingetrocknete Milchsaft von verschiedenen, im südlichen Asien heimischen *Garcinia*- und *Hebradendron*-Arten. Es kommt in verschiedener Form in den Handel, in unförmlichen Stücken, walzenförmigen Stäben, Kuchen, in Bambusrohr gefüllt etc. Im Ganzen ist die Farbe ein grünliches, bräunliches oder schmutziges Gelb, auf dem Bruche ein Braungelb. Auf dem Bruche glänzt es, in dünnen Splittern ist es meist durchscheinend. Das Pulver ist schön hochgelb und giebt mit Wasser eine schön gelbe milchige Lösung. Gutti ist ein Gummiharz, jedoch variiren seine Bestandtheile sehr. Es besteht aus 55 bis 70 Proc. Gambogiaharz (Gambogiasäure oder Gummiguttgelb), 15 bis 25 Proc. Arabin, 5—10 Proc. Stärkemehl, 5—10 Proc. Feuchtigkeit. Gummigutt wird theils als Arzneisubstanz, am meisten aber als gelbe Wasserfarbe und zur Darstellung gelber Lacke angewendet. Als Drasticum werden 0,2—0,6 Grm. gegeben, grössere Dosen haben neben der drastischen noch eine Erbrechen erregende Wirkung. Kinder können durch 1,0—2,0 Grm., Erwachsene durch 3,0—4,0 Grm., Schafe durch 5,0—10,0 Grm., Pferde durch 20,0—30,0 Grm., Rinder durch 50,0—80,0 Grm. vergiftet und getödtet werden. Der Tod erfolgt gewöhnlich in Folge Hyperemesis, Hypercatharsis und Entzündung der Verdauungswege. Gegengift sind anfangs Brechmittel, dann schleimige Getränke mit mehr oder weniger gerbstoffhaltigen Substanzen.

Gutti ist an und für sich geruchlos, jedoch entwickelt es beim Erwärmen einen eigenthümlichen Geruch. Der Geschmack ist hintennach sehr scharf und kratzend. Der Speichel ist anfangs davon gelb gefärbt, auch das anfangs Erbrochene ist mehr oder weniger grünlichgelb.

Gutti wird von Wasser milchig und schön gelb gelöst. Chloroform, Aether oder Schwefelkohlenstoff lösen aus dem Gutti das Guttiharz, auch Gambogiaharz, Gambogiasäure, Gummiguttgelb genannt, und lassen das Arabin und Stärkemehl ungelöst zurück. Wird der Chloroform- oder Aetherauszug abgedunstet, so hinterbleibt das Harz in Gestalt einer mehr oder weniger gelb-rothen, geruch- und geschmacklosen, sauer reagirenden, zerrieben ein schön gelbes Pulver bildenden Masse, welche in Wasser unlöslich ist, sich dagegen leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aetzammon, kochender Natroncarbonatlösung auflöst. Die Lösung in Aetzammon oder Natroncarbonat ist gelbroth bis hyacinthroth, und verdünnte Säuren fällen das Harz daraus

blassgelb aus. Beim Kochen geht das Harz zusammen und nimmt seine gelbe Farbe wieder an. Erhitzt man diese mit Säure versetzte Flüssigkeiten, so schmilzt der Niederschlag zu einem gelben, auf der Flüssigkeit schwimmenden, undurchsichtigen Kuchen, den man in der Wärme des Wasserbades austrocknet und wägt. Auf diese Weise lässt sich das Harz, resp. Gummigutt quantitativ bestimmen. Der häufigste durchschnittliche Harzgehalt ist zu 68 Proc. anzunehmen. Kocht man dieses Harz mit 10—15proc. Salpetersäure, löst es dann abgewaschen in Weingeist und versetzt die weingeistige Lösung mit Wasser, so fällt es mit schön gelber Farbe wieder aus. Stammt die gelbe Farbe von Safran oder Kurkuma her, so würde sie durch heisse Salpetersäure zerstört werden. — Das Gummigutthаrz löst sich mit rother Farbe in kalter concentrirter Schwefelsäure, wird aber aus dieser Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. Dieses Verhalten ist einigermaassen charakteristisch. — (Wird Gutti mit Natroncarbonatlösung gekocht, so ist die Lösung beim Erkalten schleimig oder gelatinös und trübe). Die Erkennung des Gutti folgt aus den Eigenschaften des Gambogiaharzes, welches sich frisch gefällt vor anderen Harzen durch seine schön gelbe Farbe auszeichnet. Dieses Harz theilt die Löslichkeit in Chloroform und Aether mit dem Scammoniumharz und dem Jalapenstengelharz (dem Jalapin), Guajakharz, Sennaharz, Myrrhaharz, Tolubalsam, nur zum Theil mit dem Lärchenschwammharz, dagegen theilt es seine Löslichkeit in kochender Natroncarbonatlösung nur mit dem Aloëharz, Sennaharz, Koloquintenharz, zum Theil mit dem Guajakharz und Agaricumharz.

Die Lösung des Guttiharzes in verdünntem Aetzammon giebt mit Bleiacetat einen gelblichrothen, in Weingeist wenig löslichen, mit Chlorbaryum einen gelatinösen gelbrothen Niederschlag. Mit Silbernitrat versetzt färbt sie sich bräunlich und wird beim Kochen dunkel grünlichbraun. Wird die Lösung ferner mit Salpetersäure erwärmt und zersetzt, so scheidet das Harz grünlichbraun oder blassbraun ab.

Gutti wird als Medicament meist nur in Pillen angetroffen und ist darin vielleicht nur mit Jalapenharz und Aloë, selten mit Scammonium, fast nie mit Koloquintenextrakt, Sennesblättern, Agaricum vereinigt. Die (Purgir-) Pillen der Nord-Amerikanischen und Englischen Geheimmittelschwindler enthalten meist nur Gutti und Aloë. Die aus England kommenden *Morison*'schen Pillen, durch deren übermässigen Gebrauch sich viele Tausende die Gesundheit völlig untergraben und den Tod geholt haben, enthalten Aloë (in grösster Menge), Gutti, Scammonium, Jalapenharz, und die für diese Pillen von der Belgischen Pharmakopöe gegebene Vorschrift giebt Aloë, Gutti, Jalapenharz, Koloquintenextrakt und Myrrhen an.

Der Nachweiss geschieht in der Weise, dass man die Pillen oder das Untersuchungsobject für sich bei gelinder Wärme austrocknet oder mit Schwerspathpulver vermischt austrocknet und dann zerrieben mit starkem 98proc. Weingeist kalt erschöpft, den weingeistigen Auszug in einem Bechergläschen im Wasserbade eintrocknet und nun mit Chloroform übergiesst und macerirt. Chloroform löst das Guttiharz, aber auch einen Theil des Harzes von Agaricum, ferner Myrrhenharz und

Jalapin (das Harz der Stengeljalape und des Scammoniums) und Tolubalsams, wenn diese Substanzen gegenwärtig sind. (Tolubalsam findet man mitunter in den Pillen oder diese sind mit Tolubalsam überzogen). — Nicht löst das Chloroform Convolvulin (den Hauptbestandtheil des Jalapenharzes), Aloëharz, Koloquintenharz, einen Theil des Agaricumharzes. — Jener Chloroformauszug wird in einem Kölbchen völlig eingetrocknet und nun mit einer wässrigen Natroncarbonatlösung übergossen, anfangs digerirt, dann bis zum Kochen erhitzt. In Lösung gehen hierbei über: Guttiharz (auch etwa eine Spur gegenwärtigen Agaricumharzes und Sennaharz, es ist aber die Gegenwart einer dieser Substanzen kaum zu erwarten). Versetzt man diese Lösung nun mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, so fällt das Guttiharz in schön gelber Farbe aus. Will man es sammeln und wägen, so übersättigt man mit Weinsäure (statt mit Schwefelsäure), dampft im Wasserbade zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand zu einem feinen Pulver, schüttelt dieses mit Schwefelkohlenstoff und filtrirt durch ein Baumwollenbäuschchen. Der Schwefelkohlenstoffauszug der freiwilligen Verdunstung überlassen hinterlässt das Guttiharz als klaren durchsichtigen spröden lackartigen rothen Ueberzug des Glases, worin die Abdunstung stattfand. Nach der Wägung examinirt man das Harz auf seine Identität. Man kann auch die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte oder schwach sauer gemachte Flüssigkeit kochen, wo sich dann das Guttiharz an der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet.

Agaricum, Lärchenschwamm, (*Agaricum, Fungus Laricis, Boletus Laricis*), der trockne Hut von *Polyporus officinalis Fries*, wird als Medicament von den Aerzten kaum noch gebraucht, ist aber in Recepten zu bitteren Magenschnäpsen und zum Lebenselixir gewöhnlich anzutreffen. Der harzige Bestandtheil des Agaricums wirkt drastisch, doch milder als Aloë, auch ist kein Fall bekannt, wo sich durch den Gebrauch eine Vergiftung ergeben hätte. Das Agaricum, wie es in den Apotheken und im Handel vorkommt, bildet weisse, schwammige, leichte, leicht zerreibliche, beim Stossen und Klopfen stäubende, pilzartig riechende Massen von anfangs süsslichem, hinterher unangenehm scharf-bitterem Geschmack. Es giebt beim Behandeln mit starkem Weingeist oder Aether fast 50 Proc. Lösliches ab, welche Substanz ich an anderen Stellen dieses Werkes der Kürze halber mit Agaricumharz bezeichnet habe, aber zu circa $^1/_3$ aus Agaricinsäure und zu $^2/_3$ aus Agaricoresin (Agaricusharz) besteht.

Die Agaricinsäure krystallisirt in mikroskopisch kleinen Nadeln, ist in Wasser unbedeutend löslich, ertheilt demselben aber eine saure Reaction. In Weingeist ist sie leicht löslich und soll sich beim Kochen mit den Weingeistdämpfen zum Theil verflüchtigen. Sie ist in Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff etwas schwer löslich, unlöslich in Petroleumäther, auch ist sie in Aetzkalilauge und heisser Natroncarbonatlösung löslich, aus welcher Lösung sie durch Säuren in weissen Flocken abgeschieden wird. Ihre Alkalilösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge.

Agaricoresin ist eine rothbraune, beim Zerreiben ein blassgelbes Pulver bildende Masse, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich ist, auch von Chloroform gelöst wird, nicht aber von Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleumäther, so wie von heisser Natroncarbonatlösung.

Das Agaricumharz, das Gemisch aus Agaricinsäure und Agaricoresin, ist entsprechend den vorhergehenden Notizen in Betreff seiner Lösungsmittel wenig bestimmt charakterisirt. Aether löst es ganz, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aetzammon zum Theil, kochende Natrorcarbonatlösung nur unbedeutend, Benzin löst es beim Kochen etwas, Petroleumäther gar nicht. Das Wasser, womit der zur Honigconsistenz eingedampfte Weingeistauszug des Lärchenschwamms behandelt ist, giebt ein wenig gefärbtes, gegen Reagentien indifferentes Filtrat.

Sennesblätter *(Folia Sennae)* sind ein beliebtes (für viele aber ekelhaftes) Purgirmittel, welches gewöhnlich nur als Pulver oder im wässrigen Aufguss in Anwendung kommt. Bei manchen Personen bewirken sie kolikartige Schmerzen im Unterleibe. Diese sollen von dem Stoffe herrühren, welcher durch Weingeist aus den Sennesblättern ausziehbar ist. Daher finden sich im Arzneischatz mit Weingeist extrahirte Sennesblätter (*Folia Sennae spiritu vini extracta*). Die Sennesblätter sind nicht giftig, jedoch kommen sie zuweilen mit den Blättern der *Coriaria myrtifolia L.* vermischt in den Handel und sollen diese sehr giftigen Blätter oft einen nicht unbeträchtlichen Theil der sogenannten *Folia Sennae parva* (*Senna parva*) ausmachen, es sind auch durch den Gebrauch dieser Senna Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange beobachtet. Die Coriariablätter oder die Trümmer derselben sind blaugrün, unbehaart, punktirt; im unversehrten Zustande sind sie dreinervig, mit dickerem Mittelnerv, lanzetförmig-oval. Sie enthalten einen Gerbstoff der mit Eisensalzlösung einen blaugrünen Niederschlag giebt. Sennesblätter enthalten keinen Gerbstoff. Das giftige Princip der Coriariablätter ist ein Bitterstoff, Coriamyrtin.

Coriamyrtin krystallisirt in farblosen Prismen, ist von sehr bitterem Geschmack, löslich in 70 Th. Wasser, 50 Th. Weingeist, in weniger heissem Weingeist, ferner in Aether, Chloroform und Benzin löslich, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen in verd. Mineralsäuren wird es zersetzt, so auch beim Auflösen in Aetzalkalien.

Der Nachweis der Sennesblätter in feinem Pulver oder im Aufguss, oder in schwachweingeistigem Auszuge bietet Schwierigkeiten, zu deren Ueberwindung folgende Notizen behilflich sein werden.

Der weingeistige Auszug der Sennesblätter enthält Sennaharz, bestehend aus Harz, Sennapikrin, Kathartin und anderen wenig bestimmten Substanzen. Beim Maceriren des eingetrockneten weingeistigen Auszuges, mit Wasser nimmt dieses das Kathartin, etwas Sennapikrin und andere extraktive Stoffe auf und das Sennaharz bleibt zurück.

Sennaharz hat folgende Eigenschaften. Es schmeckt kaum bitter, ist in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, so wie in kochender

Natroncarbonatlösung leicht löslich, meist löslich in heissem Benzin, unlöslich in Petroleumäther.

Der wässrige Auszug aus dem Rückstande, welcher nach dem Eintrocknen der weingeistigen Sennesblätterlösung verbleibt, hat einen bitteren Geschmack, wird durch Eisensalzlösung braun gefärbt, durch Gerbsäure und auch durch Bleiessig flockig gefällt.

Koloquinten (*Colocynthides, Fructus Colocynthidis*), die getrockneten geschälten Früchte der im Griechischen Archipelagus, im südwestlichen Asien und nordöstlichen Afrika einheimischen Koloquinte (*Citrullus Colocynthis Schrader*), sind kuglig, samenreich und mit einem gelblich-weissen schwammigen Fleische versehen. Aus letzterem bereitet man unter Zusatz von Sternanis eine Tinktur, ferner ein schwach weingeistiges trocknes Extrakt, welche medicinische Anwendung finden. Das Pulver dieses mit Schleim von Arabischem Gummi durchkneteten, getrockneten und dann gepulverten Fleisches (*Fructus Colocynthidis praeparati*) wird kaum noch von den Aerzten beachtet. Das Extrakt wird gewöhnlich in Pillenform gegeben; in bitteren Magenschnäpsen, welche sich das Publikum bereitet, kommt es mitunter als Bestandtheil vor. Im *Daubitz*'schen Hämorrhoidalliqueur, einem Schnapse mit den Bestandtheilen des Lebens-Elixires war eine Zeit lang in Stelle der Aloë Koloquintenauszug vorhanden. Der Fabrikant glaubte wahrscheinlich, dass man Koloquintenauszug nicht so nachweisen könne, als wie bisher die Aloë. Häufig gebraucht man die Koloquinten in der Abkochung gegen Ungeziefer (Wanzen) zum Anstreichen der Wände, Fussböden, Bettstellen etc. Eine verbrecherische Anwendung zur Abtreibung der Leibesfrucht ist oft vorgekommen. Das weingeistige Extrakt giebt der Arzt als Drasticum zu 0,2—0,3—0,5 Grm. und das auch Aloë, Scammonium und Rhabarberextrakt enthaltende *Extractum Colocynthidis compositum* zu 0,03—0,1—0,2 Grm., die sternanishaltige Tinktur (*Tinctura Colocynthidis*) zu 0,2—0,4—0,6 Grm. Noch einmal so grosse Dosen als die angegebenen stärksten können eine entzündliche Reizung der Verdauungswege, Hypercatharsis bewirken und den Tod zur Folge haben. Wo Koloquinten als Abortivmittel in Anwendung kamen, erfolgte meistens der Tod. In Nordamerika unterliegen viele unverheirathete Frauen diesem Abortivmittel.

Das trockne Fleisch der Koloquintenfrucht enthält 12—15 Proc. Harz, wenige Proc. eines fetten Oeles, ferner circa 25 Proc. mit kaltem Wasser ausziehbare Stoffe. Der wirksame Bitterstoff soll das Colocynthin (circa 2,2 Proc.) sein.

Zum Nachweis wird die Untersuchungssubstanz mit 90proc. Weingeist erschöpft, der Auszug eingetrocknet und dann mit kaltem Wasser behandelt. Ungelöst bleibt das bittere Koloquintenharz, welches leicht in Weingeist löslich ist, nicht aber in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Löslich ist es ferner in Aetzammon und in kochend heisser Natroncarbonatlösung. Der wässrige Auszug aus dem Verdampfungsrückstande des weingeistigen Auszuges ist wenig gefärbt und enthält Colocynthin, ein giftiges Glykosid. Dieser wässrige Auszug verhält sich gegen Pikrin-

säure, Bleiacetat, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid indifferent, dagegen erzeugt es mit Gerbsäurelösung einen starken weisslichen, mit Phosphomolybdänsäure einen blassgelblichen, in Aetzammon kaum bläulich, aber klar löslichen, mit Jodjodkalium einen starken braunen Niederschlag. Dieser wässrige Auszug reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und kalische Kupferlösung.

Colocynthin stellt eine äussert bittere, gelbe, amorphe, schwer krystallisirende Masse dar, welche sich in 10 Th. kaltem Wasser und ebensoviel absolutem Weingeist löst, und aus seiner wässrigen Lösung durch Gerbsäure gefällt wird. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es in Glykose und harzig sich abscheidendes Colocynthein. Conc. Schwefelsäure löst es mit hochrother, dann in Braun übergehender Farbe. Zur Nachweisung fällt man es aus seiner wässrigen Lösung mit Gerbsäure, mischt den Niederschlag in weingeistiger Lösung mit Bleioxydhydrat, filtrirt, befreit das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei, lässt es über Schwefelsäure abdunsten, und wäscht den Verdunstungsrückstand mit Aether ab.

Behufs der Trennung des Koloquintenharzes von anderen drastischen Harzen macht man einen weingeistigen Auszug, trocknet diesen ein, behandelt ihn erst mit kaltem Wasser, trocknet die vom Wasser ungelöst gelassenen Harze und extrahirt sie dann durch einfache Maceration mit Chloroform. Dieses lässt ungelöst: Convolvulin (aus Jalapenharz), Aloëharz und Koloquintenharz. Beim Maceriren dieser Harze mit kalter dünner Natroncarbonatlösung wird das Aloëharz gelöst und Convolvulin und Koloquintenharz bleiben ungelöst. Nach dem Abwaschen mit Wasser kocht man das Harz mit Natroncarbonatlösung, welche nun das Koloquintenharz auflöst, das Convolvulin aber zurücklässt. Das Koloquintenharz zeigt folgende Eigenschaften: Es ist trocken gelbbraun, schmeckt (vielleicht wegen zurückgehaltenen Colocynthins) bitter, ist löslich in Weingeist, unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, kalter Natroncarbonatlösung, löslich aber in kochender Natroncarbonatlösung, auch in Aetzammon. Es ist in heisser Oxalsäurelösung löslich und wird daraus durch Gerbsäure wiederum gefällt.

Euphorbium (*Euphorbium*), ein Gummiharz aus der *Euphorbia resinifera Berg*, ist eine Drogue, welche in unversehrter Form leicht zu erkennen ist. Es bildet verschieden grosse rundlich-dreieckige und dann die Hülle eines Stachelpaares bildende oder walzenförmige, hohle, mit 2—3 Löchern versehene, bräunlichgelbe oder gelbliche, matte, zuweilen bestäubte, kaum durchscheinende, leicht zerreibliche Stücke. Es ist geruchlos, jedoch reizt sein Staub zu gefährlichem Niesen und bewirkt Entzündung der Nase, Augen, selbst der Gesichtshaut und Anschwellung des Gesichts und der Lippen. Erhitzt riecht es benzoëartig, stärker erhitzt schmilzt es und verbrennt zuletzt mit leuchtender Flamme. Der Geschmack ist anfangs wenig merklich, hinterher aber brennend und äusserst scharf. Als Medicament findet es innerlich keine Anwendung, aber äusserlich als ein die Haut reizendes und selbst blasenziehendes Mittel. Es ist daher ein Be-

standtheil des immerwährenden Spanischfliegenpflasters und scharfer Salben für die grossen Hausthiere. Innerlich in grösseren Gaben genommen bewirkt es ein Brennen im Schlunde wie nach dem Verschlucken von gepulvertem Pfeffer, Entzündung der Theile im Munde und des Verdauungskanals, heftige Schmerzen vom Halse bis zur Gegend der Harnblase, heftiges Erbrechen, Hypercatharsis mit blutigen Stühlen, selbst blutiges Harnen, kalte Haut, Gefühllosigkeit, Convulsionen, Tod. Crotonöl, Crotonsamen, Samen der *Euphorbia Lathyris* L., Theile der bei uns heimischen Euphorbiaarten haben dieselben Vergiftungserscheinungen zur Folge. Gelegenheit zur Vergiftung mit Euphorbium ist Verwechselung mit gepulvertem Pfeffer. Buben haben ferner in Vergnügungslokalen auf dem Boden Euphorbiumpulver ausgestreut und ganze Gesellschaften in heftiges Niesen versetzt, bei vielen nicht ohne schlimme Folgen, indem diese auch noch mit Augenentzündung, Nasenentzündung, Erbrechen gequält wurden. In solchem Falle muss eine Person, welche Nase und Mund mit einem nassen Tuche umhüllt hat, mittelst eines Borstenbesens behutsam den Staub auf den Dielen sammeln. Die das Niesen erregende Substanz kann Euphorbium oder auch gepulverte weisse Nieswurzel (*Rhizoma Veratri albi*) sein. Es sind auch schon Fälle vorgekommen, wo man Leuten Euphorbiumpulver auf die Lagerstätte und in das Bette gestreut hat, was Entzündung der äusseren Körpertheile und der Harnwege verursachte.

Der Nachweis des Euphorbiums nach Vergiftungen ist ein sehr schwieriger, oft selbst kaum ausführbar, da es an ckarakteristischen Reactionen fehlt. Andererseits kann die Ursache der Vergiftung eine der oben erwähnten Theile von Euphorbia-Gewächsen sein.

Das Untersuchungsobject wird unter Digestion mit starkem (90proc.) Weingeist warm ausgezogen (die gummösen Theile bleiben ungelöst) und der weingeistige Auszug eingetrocknet. Ist der Untersuchungsgegenstand kein Theil eines Vergifteten, so muss mit dem Auszuge eine Geschmacksprobe vorgenommen werden, auch kann man mit einer kleinen Menge des diklichen und noch flüssigen Verdampfungsrückstandes auf den Oberarm mit Hülfe eines Heftpflasters auflegen, um nach Verlauf von 12—24 Stunden eine Röthung oder Entzündung der betreffenden Hautstelle zu constatiren. Das weingeistige eingedickte Extrakt wird mit warmem Wasser durchrührt. War nur Euphorbium gegenwärtig, so färbt sich dieses Wasser nicht oder nur sehr wenig, es ist kaum von Geschmack, welcher jedoch später sich durch schwaches Brennen im Schlunde kund giebt; es giebt auch keine Reactionen, ausser dass es ammoniakalische Silberlösung beim Kochen reducirt. Das nach der Behandlung mit Wasser verbleibende Harz wird mit wenig Weingeist übergossen unter Umrühren im Wasserbade vollständig ausgetrocknet. Behandelt man dieses trockne Harz mit Petroläther, so löst dieser ein farbloses, nach dem Eintrocknen völlig durchsichtiges Harz (Euphorbon). Das Gewicht desselben 4,4mal genommen ergiebt annähernd die Menge des vorliegenden Euphorbiums. Ist es wegen Anwesenheit anderer Harze nothwendig, jene trockne Harzmasse aus dem Weingeistauszuge mit Natroncarbonatlösung zu behandeln, so wird von dem Euphorbiumharze in der Kälte nichts, in der Siedhitze

nur eine unbedeutende Menge (circa 2 Proc.) gelöst. Wird dagegen jene Harzmasse mit Chloroform behandelt, so löst sie sich darin ganz. Die eingedampfte Chloroformlösung giebt dann an Petroläther das Euphorbon ab. Die Petrolätherlösung lässt man bei gelinder Wärme (30—40°) abdunsten und übergiesst den durchsichtigen Harzrückstand mit wenig absolutem Aether. Unter geringem Agitiren löst sich der Rückstand etwas trübe. Die Aetherlösung lässt man nun freiwillig verdunsten. Der Rückstand ist dann weiss, trübe und bildet an der Wandung des Glasgefässes zum Theil unter der Loupe deutliche zarte prismatische Krystallisationen.

Das Euphorbium ist nur theilweise in Wasser und Weingeist löslich. Die Bestandtheile sind nicht quantitativ genau begrenzt. Es besteht aus 40—55 Proc. in Weingeist, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslichem Harz, 12—20 Proc. wachsartiger Substanz, einigen Procenten Feuchtigkeit und besonders vielem Kalkmalat (15—20 Proc.). Das durch Weingeist ausgezogene Harz bildet trocken eine amorphe braune Substanz und scheint aus drei verschiedenen Harzen zu bestehen, von welchen nur eines in Aetzkalilauge löslich ist. Ein charakterischtischer Bestandtheil ist (nach *Flückiger*) Euphorbon, eines jener Harze und ein neutraler Körper, welchen man (nach *Flückiger*) erhält, wenn man das Euphorbium zuerst mit Wasser, dann mit 75proc. Weingeist erschöpft, dann den Rückstand mit Aether auszieht und den Aetherauszug abdunstet. Nach *Hager* lässt sich das Euphorbon direct mit Petroläther aus dem gepulverten Euphorbium ausziehen. Das Euphorbon beträgt circa 20—25 Proc. des Euphorbiums. Es ist neutral, farblos, geruchlos, anfangs von kaum merklichem, hinterher sehr scharfem beissendem Geschmack, in kochender Natroncarbonatlösung schmilzt es, beim Erhitzen verkohlt es. Es ist unlöslich in Wasser (nach *Flückiger* in 38000 Th. Wasser löslich), löslich in Weingeist und kochendem schwachem Weingeist, daraus beim langsamen Erkalten in Wärzchen ausscheidend. Gelöst wird es leicht von Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzin und Petroleumäther. Aus der Aetherlösung scheidet es beim langsamen Abdunsten mehr oder weniger undeutlich in zarten federartigen Krystallen ab, aus der Chloroformlösung in kurzen Prismen. Es ist ferner unlöslich in kalter und heisser Natroncarbonatlösung und Aetzkalilauge, sowie auch in wässrigen Säuren. Conc. Schwefelsäure löst es allmählig mit gelbbrauner Farbe. Lässt man zu dieser Lösung einen Tropfen concentrirter Salpetersäure fliessen, so bildet sich da, wo beide Flüssigkeiten sich treffen, eine violettrothe, bald verschwindende Zone. Wenn man gepulvertes Euphorbium mit Petroläther unter Maceration extrahirt, so enthält dieser 20—25 Proc. vom Gewicht des Euphorbiums Euphorbon, durch Extraction des rückständigen Euphorbiumpulvers mit absolutem Weingeist erzielt man weitere 30—35 Proc. Harz.

Die Bestimmung und Wägung des Euphorbiums in Salbe und Pflastern ist schwierig. Der beste Weg ist das Pflaster oder die Salbe zur Wegschaffung der Pinienharze mit kochend heisser Natroncarbonatlösung zu behandeln, das Euphorbium in dieser Lösung in der Wärme sich absondern zu lassen und die Lösung heiss zu filtriren, das Filtrum mit heisser verdünnter Aetzkalilauge nachwaschend. Sind Fette gleichzeitig vorhanden,

so lässt sich die geschmolzene Salbe filtriren und das Fett vom Filter und Euphorbium mit kaltem Aether schnell wegwaschen. Läge nur eine einfache fette Euphorbiummischung vor, so berechnet man die Euphorbiummenge aus dem Rückstande nach dem Behandeln mit warmem Benzin und Chloroform. 30 Th. Rückstand entsprechen ungefähr 100 Theilen Euphorbium.

Scammonium (*Scammonium Halepense, Scammonium Smyrnaicum*) ist ein Gummiharz und der eingetrocknete Milchsaft der *Convolvulus Scammonia* L., einer im Orient heimischen Pflanze. Es bildet nicht schwere, grünlichgraue, undurchsichtige, rauhe, auf dem Bruche matte oder wachsglänzende, mit kleinen Poren versehene Stücke, welche mit Wasser angerieben eine grünliche Milch liefern. Der Geschmack ist anfangs schwach, später hintennach scharf und kratzend. Eine Verfälschung mit Kreide oder Stärkemehl ergiebt sich beim Uebergiessen mit Salzsäure oder durch Bläuung der Abkochung auf Zusatz von Jodwasser. Es ist ein Drasticum, jedoch sind die im Handel vorkommenden Sorten so verschieden harzhaltig, dass eine sichere Bestimmung der Dose nicht möglich ist. Dies ist der Grund, warum dieses Medicament bei uns kaum noch Anwendung findet. Ersetzt wird es durch das aus der Wurzel der genannten Pflanze mit Weingeist ausgezogene Harz, das fast ganz aus Jalapin (siehe S. 258) besteht. Das Aleppische Scammonium enthält 60—80 Proc., das Smyrnaische 5—10 Proc. Harz (Jalapin). Das Harz ist löslich in Weingeist, Amylalkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleumäther, nicht aber in kalter und kochender Natroncarbonatlösung. Aetzkalilauge löst es beim Kochen und verwandelt es in Jalapinsäure, wesshalb die alkalische Lösung auf Uebersättigung mit Salzsäure kein Harz abscheidet, sich dann höchstens schwach trübt. Die Abscheidung und Isolirung dieses Harzes geschieht nach dem unter Jalape angegebenen Modus. Vergiftungen mit Scammonium sind nicht bekannt geworden. Die Dosis zu einer drastischen Wirkung ist 0,2—0,8 Grm.

Zaunrübe, Gichtrübe, Bryonia. Früher war von *Bryonia alba* und *Bryonia dioica* L. die rübenförmige Wurzel als *Radix Bryoniae* officinell. Heut wird diese Wurzel kaum noch von Aerzten, in einigen Gegenden aber vom gemeinen Volke als Purgirmittel gebraucht. Man pflegt die Wurzel auszuhöhlen und Bier hineinzugiessen. Nach 12stündigem Stehen nimmt man von dem Biere öfters einen Esslöffel. 1,0 Grm. der trocknen gepulverten Wurzel genügt zu einer stark drastischen Wirkung. Grössere Gaben bewirken auch Erbrechen. Ueberdies wirkt die Wurzel heftig reizend wie das Euphorbium, und auf die Haut gebracht erzeugt sie Entzündung und oft selbst Blasen. Vergiftungssymptome sind Hypercatharsis, Entzündung der Verdauungswege, Kolik, Hyperemesis, Schwindel, Hinfälligkeit, Krämpfe, Tod. Die Früchte, die der *Bryonia alba* sind schwarze, rundliche, erbsengrosse, vielsamige, die der *B. dioica* sind scharlachrothe Beeren, scheinen in der Wirkung der Wurzel zu gleichen. Die frische Wurzel ist rübenförmig-spindelförmig, sehr lang, oft arm- bis schenkeldick, am Kopfe stumpf, unten oft in zwei bis drei Aeste getheilt, graugelb, geringelt, zerstreut warzig, innen weiss, mit Milchsaft gefüllt, auf dem

Querschnitt mit concentrischen Ringen und Strahlen gezeichnet. Die Wurzel von *Bryonia dioica* ist nicht geringelt. Im Handel kommt sie getrocknet und in Scheiben zerschnitten, von blassgelblicher Farbe, harter oder etwas schwammiger Consistenz vor. Der Geruch ist wenig merklich, jedoch der Geschmack bitter und hintennach scharf. Wegen ihres bitteren Geschmackes dürfte sie kaum mit essbaren Rüben verwechselt werden. 30 Grm. der frischen und 6 Grm. der getrockneten Wurzel können als tödtliche Dosen angesehen werden.

Die Wurzel enthält 1,5—2,5 Proc. Bryonin, 4—5 Proc. Harz, dann Stärkemehl, wenig Zucker, Eiweiss etc.

Das Bryonin ist ein Glykosid und bildet eine farblose, amorphe, zerrieben ein weisses Pulver darstellende, sehr bittere Substanz und den die drastische Wirkung und die Giftigkeit der Wurzel bedingenden Bestandtheil. Es ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, (nach *Walz*) in Aether unlöslich. Seine wässrige Lösung giebt mit Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Platinchlorid Fällungen. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es (nach *Walz*) in Zucker und eine harzähnliche Substanz, welche sich in das in Aether lösliche Bryoretin und das darin unlösliche Hydrobryoretin zerlegen lässt.

Die wässrige Abkochung der troknen Bryoniawurzel ist gelblich oder gelb gefärbt, schmeckt sehr bitter und färbt sich wegen des Stärkemehlgehaltes mit Jodlösung blau; mit Gerbsäure erzeugt sie einen starken weisslichen Niederschlag, durch Phosphomolybdänsäure wird sie getrübt und dann auf Zusatz von Aetzammon blau gefärbt. Bleiacetat bewirkt einen, beim Erhitzen bis zum Aufkochen nicht löslichen Niederschlag, Kaliumcadmiumjodid eine schwache Trübung, Silbernitrat einen starken gelblichen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst, dann allmählig, aber auf Aetzammonzusatz sofort Reduction erfährt. Kalische Kupferlösung wird beim Erwärmen leicht reducirt. Eisenchlorid färbt nur dunkler.

Zum Nachweise extrahirt man das Untersuchungsobject mit 90proc. Weingeist, dampft diesen weingeistigen Auszug im Wasserbade bis zur Honigdicke ein, behandelt den daraus verbleibenden Rückstand mit Wasser und filtrirt, um mit dem Filtrat die Reactionen auf Bryonin anzustellen. Will man letzteres aus dem Filtrat sondern, so müsste man nach *Walz* mit Bleiessig fällen, das daraus folgende Filtrat von Blei befreien, mit Natron neutralisiren und dann mit Gerbsäure fällen, den gerbsauren Niederschlag durch Aetzkalk bei Digestionswärme zerlegen, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Thierkohle entfärben, dann abdunsten, zuletzt mit Aether abwaschen, dann wieder in Wasser lösen, mit Gerbsäure fällen und wie vorstehend angegeben weiter operiren. Mir glückte diese Abscheidung des Bryonins nicht, nehme aber an, dass ich vielleicht irgend etwas übersehen haben kann.

Das nach der Behandlung des weingeistigen Extrakts zurückbleibende Harz ist von geringer Menge und löst sich nach dem Austrocknen leicht in Aether, Chloroform, Weingeist und heisser Natroncarbonatlösung, unbedeutend in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Elaterium. Der freiwillig an der Luft eingetrocknete Saft der Frucht

des Eselskürbis (*Momordica Elaterium L.*), der sogenannten Springgurke, kommt als *Elaterium album s. Anglicum*, der in der Wärme eingedickte Saft als *Elaterium nigrum* in den Handel. Ersteres ist eine weisslich blaugrünliche, dünne Blätter oder rinnenförmige Stücke bildende, trockne Substanz, welche beim Liegen an der Luft gelblich wird und ebenso wie das andere Elaterium bei unseren Aerzten kaum noch Beachtung findet. In einigen Englischen Geheimmitteln gegen Gicht, Rheumatismus, Hautkrankheiten soll es vorkommen. Es ist jedenfalls ein starkes Drasticum, von welchem 0,05 Grm. schon eine sehr starke Dose darstellen und 0,15 Grm. eine gefährliche Dose genannt wird. Vergiftungssymptome sind dieselben wie nach anderen ähnlichen Stoffen: Entzündung der Verdauungswege, Hyperemesis, Hypercatharsis, Kolik, Krämpfe, Tod.

Das weisse Elaterium enthält 30—45 Proc. Elaterin, circa 15 Proc. Harzsubstanz, 5—10 Proc. Stärkemehl etc., das schwarze Elaterium 5—15 Proc. Elaterin, 10—30 Stärkemehl. Elaterin (Elatin) krystallisirt in farblosen sechsseitigen Tafeln, ist geruchlos, aber von bitterem und sehr scharfem Geschmack. Als ein indifferenter Bitterstoff ist es ohne Reaction. In Wasser ist es unlöslich, etwas schwer löslich in kaltem Weingeist und in Aether, leicht löslich in heissem Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, schwer löslich dagegen in Benzin. Natroncarbonatlösung löst es nicht, dagegen leicht Aetzammon und die kaustischen Alkalien, aus welcher Lösung es wiederum durch Säuren abgeschieden wird. Es schmilzt ungefähr bei 200° und erstarrt dann beim Erkalten zu einer gelblichen amorphen Substanz. Die weingeistige Lösung des Elaterins wird durch Salze der Schwermetalle nicht gefällt, conc. Schwefelsäure löst es wie die meisten indifferenten Bitterstoffe mit rother Farbe. Mit Salzsäure eingedampft färbt sich der Rückstand amaranthroth (nach *Köhler*).

Behufs des Nachweises extrahirt man mit heissem Weingeist, jedoch ist es gut den Rückstand des Objectes darauf mit Chloroform vollständig zu extrahiren und sowohl den weingeistigen als auch den chloroformigen Auszug für sich abzudampfen. Den Verdampfungsrückstand behandelt man mit absolutem kaltem Aether, welcher das Elaterin als eine weissliche Substanz zurücklässt. Bei Gegenwart fremder Stoffe behandelt man den weingeistigen, eingedickten Auszug mit heissem Wasser, welches nach dem Erkalten filtrirt vielleicht folgende Reactionen bietet: Gerbsäure bewirkt eine Trübung, nach Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine starke weisse Fällung. Diese beiden Säuren, der klaren wässrigen Flüssigkeit zugesetzt, bewirken an und für sich eine opalisirende Trübung. Jodjodkalium bewirkt braune Fällung, Phosphomolybdänsäure eine weissliche Trübung, welche sich auf Zusatz von Ammon mit blassblauer Farbe löst. Kalibichromat, Pikrinsäure, Kaliumcadmiumjodid etc. verhalten sich indifferent.

Nach der Behandlung des weingeistigen Extrakts mit Aether bleibt Elaterin zurück, einen Theil desselben hat der Aether aufgelöst. Nach dem Verdunsten des Aethers und dem Abwaschen des Aetherrückstandes mit heisser Natroncarbonatlösung und kaltem Wasser, welche sich leicht durch Decanthiren beseitigen lassen, prüft man das Nichtgelöste unter dem Mikroskop. Das was Aether aus dem weingeistigen Extraktrückstande

nicht löste, wird mit wenig heissem anhydrischem Weingeist unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform gelöst und in einem Glasschälchen mit geradem Boden der freiwilligen (langsamen) Verdunstung überlassen, dann mit einem Tropfen Glycerin und einem Deckgläschen bedeckt und unter dem Mikroskope geprüft. Es ergeben sich klare, farblose, gewöhnlich sehr schön ausgebildete, 4 und 6seitige tafelförmige Krystallchen, welche das Elaterin darstellen.

Gottesgnadenkraut, Purgirkraut (*Gratiola officinalis* L.), wird kaum noch von den Aerzten gebraucht, welche auch nur selten das daraus bereitete Extrakt anwenden. Der gemeine Mann benutzt die Abkochung des Krautes als Emeticum und Purgirmittel. Dass es auch bisweilen als Abortivmittel benutzt wird, ist bekannt. Der Stengel ist oben vierkantig, die Blätter sind gegenständig, sitzend und fast halbstengelumfassend, lanzettförmig, circa 5 Cm. lang und 1 Cm. breit von der Mitte an bis zur Spitze gesägt, drei- bis fünfnervig, mit aus der Basis des Blattes entspringenden Nerven. Die Blätter sind völlig unbehaart und glatt. Das Kraut ist geruchlos, aber von sehr bitterem Geschmack. Das Kraut, die Wurzel und das Extrakt des Krautes sind giftig und können wie andere scharfe Drastica den Tod herbeiführen. Als besonderes Nebensymptom einer Vergiftung mit dieser Pflanze wird eine Erregung der Geschlechtssphäre angegeben, welche sich bis zur Nymphomanie steigert.

Der wirkende und giftige Bestandtheil ist ein Glykosid, das Gratiolin, welches nach *Walz* aus Wasser in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Es hat einen schwachen Geruch, einen anfangs unmerklichen, hinterher stark bitteren Geschmack, löst sich in 900 Th. kaltem und 500 Th. kochendem Wasser, in 1000 Th. Aether, sehr leicht und reichlich aber in Weingeist, auch in Aetzammon, aus welchem es sich beim Verdünnen mit Wasser gallertartig abscheidet. Conc. Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Mit Salpetersäure von 1,54 spec. Gewicht färbt es sich (nach *Walz*) goldgelb, löst sich dann mit brauner Farbe auf, und diese Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zuckerartig (?). Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zerfällt das Gratiolin in Zucker und Gratioletin und Gratiolaretin, wobei beide letztere Substanzen abscheiden. Das Gratiolaretin ist in Aether löslich und kann durch Aether vom Gratioletin getrennt werden.

Wird der bezügliche Untersuchungsgegenstand mit 90proc. Weingeist extrahirt und der Verdampfungsrückstand mit Wasser behandelt, so erlangt man ein Filtrat, welches bei Gegenwart von Gratiola hauptsächlich Gratiosolin enthält und sich gegen Reagentien wie folgt verhält: — Jodjodkalium erzeugt eine schnell vorübergehende Trübung. — Gerbsäure trübt kaum, auf Zusatz von verd. Schwefelsäure oder Salzsäure erfolgt aber eine starke Trübung bis Fällung, welche in einem Ueberschuss Gerbsäure löslich ist. — Phosphomolybdänsäure bewirkt grüne Fällung, welche mit Aetzammon im Ueberschuss sich mit dunkel grasgrüner Farbe klar löst. — Carbolsäurewasser erzeugt eine Trübung, — Silbernitrat eine gelbbräunliche Fällung, jedoch erst beim Kochen tritt Reduction ein, — Bleiacetat eine blassgelbe Fällung,

— Eisenchlorid eine dunkel olivengrüne Färbung. — Kalische Kupferlösung wird beim Erhitzen reducirt. — Giesst man in die wässrige Lösung behutsam conc. Schwefelsäure, so dass sich diese am Grunde ansammelt, so färbt sich letztere an der Berührungsfläche, wie auch in anderen ähnlichen Fällen, dunkelbraun, die darüber stehende wässrige Flüssigkeit trübt sich dann allmählig weisslich. — Setzt man zu der filtrirten wässrigen klaren Lösung etwas conc. Schwefelsäure (zu 10 CC. circa 20 Tropfen) und schüttelt um, so findet geringe Trübung statt, und erhitzt man dann bis zum Aufkochen, so nimmt die Trübung an Intensität zu (wegen Ausscheidung von Gratiosoleretin). Die trübende Substanz, durch Ausschütteln mit Aether aufgenommen und nach Verdunstung des Aethers mit Natroncarbonatlösung übergossen, ist darin unlöslich.

Gratiosolin ist ein andrer, aber ebenfalls drastisch wirkender Bestandtheil der Gratiola. Es ist (nach *Walz*) isolirt eine amorphe, morgenroth gefärbte, beim Zerreiben ein gelbliches Pulver darstellende, unangenehm bitter schmeckende und eigenthümlich riechende Substanz, welche in 7—8 Th. kaltem, in 5 Th. kochendem Wasser, in 3 Th. Weingeist, in 1700 Th. Aether löslich ist, beim Abdunsten der wässrigen Lösung sich wie ein langsam erstarrendes Oel abscheidet, sich in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe löst. und dann beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken fallen lässt. Mit verd. Mineralsäuren oder Aetzalkalilösung behandelt, spaltet sich das Gratiosolin in Zucker und Gratiosoletin, eine sehr bittere gelbe Substanz, fällbar durch Gerbsäure, und beim Auflösen in conc. Schwefelsäure oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren in das in Aether lösliche Gratiosoleretin und in Hydrogratiosoleretin, welche beide in Wasser unlöslich und von gelber Farbe sind, spaltbar.

Der weingeistige eingedickte Gratiolaauszug hinterlässt nach dem Behandeln mit kaltem Wasser eine gelbgrüne, nicht harzähnliche Masse, welche ausgetrocknet und mit Aether übergossen sich mit dunkelbrauner Farbe leicht und vollständig löst, sich auch löslich in Chloroform erweist, aber in Schwefelkohlenstoff nur zum grösseren Theile, in Petroläther zu einem geringen Theile löslich ist.

Purgirkörner, Kellerhalskörner, Deutscher Pfeffer, Seidelbastsamen (*Grana Gnidii; Semen Coccognidii*); die getrockneten Beeren des Kellerhalses (*Daphne Mezereum L.*) wurden bereits S. 256 erwähnt. Sie sind circa 6 Mm. lang, ovalrund, einsamig, im frischen Zustande aussen roth (von der weissblühenden Spielart gelb), saftig, mit grüngelblichem Fleische, glänzender schwarzer Samenschale. Getrocknet sind sie dem schwarzen Pfeffer etwas ähnlich, graubraun und fast netzartig runzlig. Das Fleisch ist eingetrocknet und bedeckt in Gestalt einer dünnen Haut eine (bräunliche) glatte, innen glänzendglatte dunkelbraune Samenschale, welche wiederum einen vollen ölreichen, weisslichen, aus zwei planconvexen Samenlappen bestehenden Samenkern umschliesst. Nur die frischen Schalen enthalten (in der unteren Samenhaut) ein rothes Pigment. Der Samenkern enthält 50—55 Proc. eines klaren, gelblichen, scharfen, fetten Oeles. 2—4 Gm. der trocknen zerriebenen Purgirkörner sollen tödtlich wirken. Wenn diese Wirkung nicht immer beobachtet wird, so findet dies seine

Erklärung darin, dass man die Purgirkörner gewöhnlich ganz zu verschlucken pflegt.

Der Nachweis einer Vergiftung durch Purgirkörner wird schwerlich durch chemische Reactionen gelingen. Vor allen Dingen hat man auf ganze Körner oder Trümmer der Schalen in den Fäces oder dem Erbrochenen, oder in der Umgebung des Verstorbenen zu vigiliren. Der Untersuchungsgegenstand, entweder die aus dem Erbrochenen, den Fäces oder Contentis ausgesuchten und zerriebenen Früchte oder diese in gelinder Wärme möglichst vom Wasser befreiten Substanzen werden mit 90proc. Weingeist extrahirt, der weingeistige Auszug im Wasserbade abgedampft, nach dem Erkalten mit destill. Wasser durchschüttelt und durch ein vorher mit Wasser genetztes Papierfilter gegossen. Das wässrige Filtrat giebt, lagen die Früchte in Substanz vor, folgende Reactionen: — Gerbsäure bewirkt kaum eine Trübung, welche aber auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure allmählig zum Vorschein kommt. — Jodjodkalium erzeugt eine nicht sehr dunkelbraune Fällung. Die Partikel des Niederschlages erscheinen krystallinisch und von bronzefarbenem Metallglanz. — Phosphomolybdänsäure bewirkt eine blassgelbe Trübung, welche sich auf Zusatz von Aetzammon mit blass grünblauer Farbe fast klar löst. — Silbernitrat erzeugt eine blassgelbliche Trübung, und beim Aufkochen findet Reduction statt. — Goldchlorid verursacht eine unbedeutende Trübung, beim Aufkochen findet aber keine Reduction des Goldes statt. — Kalische Kupferlösung wird kaum reducirt. — Bleizucker und Bleiessig verhalten sich indifferent, — so auch die übrigen Reagentien auf Alkaloide.

Die trübe gelbliche Fettmasse, welche nach dem Ausschütteln des eingedampften weingeistigen Auszuges mit Wasser im Filtrum zurückbleibt, wird in ein Schälchen mit flachem Boden gegossen und mit Aether und Weingeist nachgespült, im Wasserbade wiederum abgedampft und auf diese Weise möglichst von Wasser befreit, nun mehrere Stunden stehen gelassen, dann zuerst mit Petroläther aufgenommen und was sich im Petroläther nicht löst, mit Aether nachgewaschen, um alles fette Oel zu beseitigen. Das nun ungelöst Gebliebene nach dem Abdunsten mit Glycerin auf ein Objectglas gebracht und bei 300maliger Vergrösserung betrachtet ergiebt ein Haufwerk farbloser langer nadelförmiger Prismen, welche durch eine Art Weichharz zum Theil aneinander hängen. Durch Abspülen mit kalter Natroncarbonatlösung, welche sie nur in der Wärme löst, und Aether lassen sie sich reinigen. Sie bilden dann gelbliche, scheinbar körnige krystallinische Massen, welche sich unter dem Mikroskop als nadelförmige Krystallchen entpuppen. Sie bilden jedenfalls die von *Goebel* zuerst erkannte Coccogninsäure, welche weder durch Blei- noch Baryumsalze gefällt wird.

Das fette Oel der Kellerhalskörner ist von gelblicher Farbe, klar, bei mittlerer Temperatur flüssig wie Mohnöl und auch wie dieses ein trocknendes Oel, welches sich auch gegen Salpetrigsäure (in der Elaidinprobe) wie Mohnöl verhält. Es ist giftig und zwar von grosser Schärfe. Anfangs ist der Geschmack (eines Tropfens) sehr mild, nach

und nach entwickelt sich am Gaumen und im Hintergrunde desselben ein unerträgliches Brennen, das über einen Tag anhält.

Crotonsamen, grosse Purgirkörner, Granatill (*Semen Crotonis; Grana Tiglii*), die Samen eines in Bengalen heimischen Baumes, *Tiglium officinale Klotzsch*, aus welchen auch das Crotonöl abgeschieden wird, sind den Ricinussamen einigermassen ähnlich, aber um etwas Weniges kleiner, fast kantig-convex, daher beinahe stumpf 4kantig, matt, wie bestäubt, hellbraun oder braungelblich schmutzig, mit dunkleren Flecken und Zeichnungen, angefeuchtet und abgerieben aber fast schwarz, circa 12 Mm. lang, 8 Mm. dick. Der von der zerbrechlichen Schale eingeschlossene Kern ist gelblich oder blass bräunlich. Der Geschmack des Samenkorns ist anfangs mild und ölig, aber dann heftig brennend. Beim Erhitzen entwickelt sich ein beissender, Anschwellen des Gesichts bewirkender Dunst. Die äussere schmutzige Decke der Samenschale ist nicht ohne Schärfe. 6—8 feinzerriebene Crotonsamen können einen Erwachsenen, 30—40 Samen ein grosses Pferd tödten. Die Vergiftungssymptome sind ähnliche wie nach Euphorbium und der Leichenbefund ergiebt heftige Entzündung der ganzen Verdauungswege.

Die Crotonsamen kommen jetzt nur noch sehr selten in medicinischen Gebrauch, häufiger dagegen das Oel daraus. Vergiftungsursachen sind der Genuss aus Naschhaftigkeit, und dann die unvorsichtig weggeworfenen Presskuchen aus der Crotonölbereitung, welche von Thieren gefressen werden.

Zum Nachweise einer Vergiftung mit Crotonsamen verfährt man in gleicher Weise, wie von den Purgirkörnern (S. 278) angegeben ist. Der weingeistige Auszug abgedampft und der Verdampfungsrückstand mit Wasser geschüttelt und durch ein vorher genässtes Filter gegossen giebt ein wenig gefärbtes Filtrat, welches sich gegen Reagentien, wie folgt, verhält: — Gerbsäure erzeugt eine schwache weissliche Trübung, welche auf Zusatz von nur wenig verd. Schwefelsäure wieder verschwindet, — Pikrinsäure eine unbedeutende Trübung, — Jodjodkalium eine starke zimmtfarbene Fällung, — Kaliumkadmiumjodid eine schwache weissliche Trübung, — Kaliumquecksilberjodid eine schwache opalisirende Trübung, — Phosphomolybdänsäure eine gelblichweisse Fällung, welche von Aetzammon mit schwach grünlichblauer Farbe gelöst wird. — Silbernitrat bewirkt eine gallertartige Trübung mit beim Erwärmen flockig werdendem Niederschlage, der beim Kochen allmälige Reduction erfährt. — Goldchlorid erzeugt eine gelbe Trübung. Beim Kochen scheidet sich der Niederschlag leicht ab, erfährt aber nur schwierig eine Reduction. — Kalische Kupferlösung wird beim Kochen schwach reducirt. — Bleiacetat und andre Reagentien erhalten sich indifferent. — Giebt man in einen Reagircylinder eine Schicht des wässrigen Filtrats und dazu circa $^1/_3$ Vol. conc. Schwefelsäure in der Weise, dass letztere sich unter der wässrigen Schicht ansammelt, so trübt sich diese nach mehrstündigem Beiseitestellen weisslich.

Wird nun der fettige Rückstand im Filter mit Weingeist und Aether

aufgenommen und im Wasserbade ausgetrocknet, so wird der Rückstand von Petroläther und Aether vollständig gelöst, es hat hier also nicht das Verhalten Platz, wie es unter denselben Umständen bei den Purgirkörnern (*Semina Coccognidii*) stattfindet (vergl. S. 278).

Das Oel aus den Crotonsamen, Crotonöl (*Oleum Crotonis*), ist ein klares, gelbliches oder bräunliches, fettes Oel, welches sich den leicht trocknenden Oelen anreiht. Der Geschmack ist anfangs mild, hinterher allmälig zunehmend stark brennend und scharf und sehr lange anhaltend, wie bei dem Oele aus den Kellerhalskörnern. Es ist ein scharfes und giftiges Drasticum, welches zu 2—3 Tropfen heftiges Purgiren, zu 1—2 Gm. Entzündung der Verdauungswege und den Tod bewirken kann. Auf der Haut erzeugt es allmälig Entzündung, Röthung, Pusteln oder Blasen. Die Aerzte geben es zu 1/2 bis ganzen Tropfen. Es ist in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und auch in 36 Th. 90proc. Weingeist löslich. Sein spec. Gew. ist 0,940—0,955. Sein Verhalten ist sonst von dem anderer trocknenden Oele nicht abweichend und sein Nachweis chemisch kaum ausführbar, man muss es daher an seinem Verhalten gegen die gesunde Haut und an seinem Geschmack zu erkennen suchen.

Ricinussamen (*Semen Ricini*; *Semen Cataputiae majoris*), die Samen des in warmen Himmelsstrichen cultivirten Ricinusbaumes (*Ricinus communis L.*), sind fast 1,5 Cm. lang, 0,9—1,0 Cm. breit, bis zu 0,6 Cm. dick (die Europäischen Ricinussamen sind ungefähr 2/3 so gross), elliptisch, etwas flach gedrückt, mit schwach gewölbter Rücken- und fast flacher Bauchfläche, oben mit einem weisslichen Warzenansatze versehen. Die harte kahle zerbrechliche Samenschale ist glänzend grau oder blassbräunlich, durch braune oder rothbraune Flecke und Streifen scheckig, innen schwarzbraun. Sie schliesst einen vollen weissen Samenkern ein. Die Samenschale ist geschmacklos, der Samenkern schmeckt zwar anfangs mild und ölig, später aber stark kratzend. Die Samen bestehen aus circa 75 Proc. Samenkern und 25 Proc. Schale, und die Samenkerne enthalten circa 45 Proc. fettes Oel. Ihr Genuss bleibt ohne giftige Wirkung, welche eine lediglich purgirende ist, nur das Kratzen in Mund und Schlund ist sehr lästig. Dass die Ricinussamen hier Erwähnung finden, geschieht, um bei einer Untersuchung etwa auf ihre Verwechselung mit Crotonsamen hinzuweisen.

Wird der zerriebene Samen mit 90proc. Weingeist extrahirt, der Weingeistauszug abgedampft und der Rückstand mit warmem Wasser behandelt, so erhält man ein Filtrat, gegen welches die im gleichen Falle bei den Crotonsamen (S. 279) angegebenen Reagentien sich indifferent verhalten, nur Silbernitrat wird beim Kochen reducirt.

Das Ricinusöl, das Oel aus dem Ricinussamen (*Oleum Ricini*; *Oleum Palmae Christi*), wirkt zu 15—20 Gm. purgirend. Es ist klar, farblos oder blassgelblich, sehr dickflüssig, von 0,95—0,96 spec. Gew., erstarrt unter Abscheidung von weissem Ricinstearin bei 15—17°, schmeckt mild, hintennach unbedeutend kratzend, wenn ranzig aber scharf und kratzend wie das Oel, welches man beim Behandeln des weingeistigen

Extraktes der Samen mit Wasser sammelt. Es mischt sich klar unter Orangefärbung mit concentrirter Schwefelsäure, ist in einem gleichen bis 1,25fachen Volum 90proc. Weingeist bei mittlerer Temperatur klar löslich, auch klar löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, so wie in Benzin und Petroläther, jedoch scheiden sich diese beiden letzteren Lösungen gewöhnlich, die in gleichviel Petroläther sicher in der Ruhe in zwei Schichten. — Bei der Elaidinprobe*) wird das Ricinusöl anfangs trübe weisslich (nicht röthlich oder roth) und erstarrt völlig in 6—8 Stunden zu einer wachsähnlich weissen weichen Fettmasse (Ricinelaïdin). Durch diese Probe und durch das Auflöslichkeitsverhältniss in Weingeist, auch durch das Verhalten in der Benzinlösung und gegen Schwefelsäure lässt sich die Echtheit des Ricinusöls leicht und sicher erkennen.

Wenn schon die vorstehenden Angaben genügen, Ricinusöl nachzuweisen und von anderen fetten Oelen zu unterscheiden, so dürfte auch das folgende Verhalten des Oeles demselben Zwecke dienen. Man vermischt das Oel mit gewaschenem trocknen Sande zu einem Brei und unterwirft es aus dem Sandbade einer trocknen Destillation, indem man das zuerst übergehende Zehntel von der Menge des verwendeten Ricinusöls für sich auffängt. Dies Destillat enthält das Oenanthol genannte pyrogene Produkt, welches sich durch seinen eigenthümlichen Geruch von ähnlichen Produkten leicht unterscheidet

Pikrotoxin, Cocculin, Pikrotoxinsäure ($C^{24}H^{14}O^{10}$), ist ein neutraler oder indifferenter, aber giftiger Bitterstoff in den Samenkernen der Kokkelskörner, der Früchte von *Anamirta Cocculus Wight et Arnott.* Das Pikrotoxin bildet rein kleine, geruchlose, farblose, glänzende, wasserfreie, nadelförmige oder plättchenartige Krystalle von sehr bitterem Geschmack, löslich in circa 200 Th. kaltem Wasser, 50 Th. heissem Wasser, leichter in Weingeist, in 3—4 Th. kochendem Weingeist, in 250 Th. Aether, auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Amylalkohol löslich. Essigsäure und auch alkalische Lösungen lösen es ziemlich leicht, aus welchen letzteren Lösungen es durch Säuren wieder abgeschieden wird. Mit den Alkalien bildet es gummiartige, mit vielen Alkaloiden jedoch krystallisirende Verbindungen. Beim Erhitzen verkohlt das Pikrotoxin und verbrennt. Längere Zeit mit verd. Schwefelsäure gekocht, wird es zersetzt. Aus seiner Lösung in conc. Salpetersäure und Schwefelsäure fällt Wasser Nitropikrotoxin, einen nicht explosiven Stoff, welcher durch kochendes Wasser zersetzt wird. Conc. Aetzkalilösungen zersetzen es in der Wärme vollständig.

Charakteristische Reactionen auf Pikrotoxin giebt es kaum. Gegen fast alle Reagentien auf Alkaloide verhält es sich indifferent, selbst mit

*) Die Elaidinprobe besteht darin, dass man das fette Oel und 25proc. Salpetersäure zu gleichem Volum, z. B. je 5 CC., und einige kleine Kupferschnitzel in einen Reagircylinder giebt und einige Stunden bis einen Tag bei Seite stellt. Während dieser Zeit erfordert die Probe eine öftere Beobachtung.



Kalibichromat gekocht wirkt es nicht reducirend. — Silbernitratlösung reducirt es beim Kochen nicht, nach Zusatz von Aetzammon allmälig. — Kalische Kupferlösung reducirt es leicht beim Erwärmen. — Conc. Schwefelsäure löst es mit schön gelber Farbe, welche auf Zusatz einer Spur verdünnter Kalibichromatlösung in Violett, durch mehr Chromat in Braun übergeht. — Es wandert aus alkalischer und saurer Lösung beim Ausschütteln mit Aether in diesen über. Vergl. auch S. 244 und 245.

Kokkelskörner, Fischkörner (*Fructus Cocculi*) sind die getrockneten Früchte von *Anamirta Cocculus Wight et Arnott*, eines an felsigen Meeresküsten Ostindiens heimischen Schlinggewächses. Sie bilden, wie sie im Handel angetroffen werden, kugelig-nierenförmige, circa 1 Cm. im Durchmesser haltende, fein runzelig-höckrige, einsamige Früchte mit dünnem zerbrechlichem graubraunem Fruchtgehäuse, von anhaltend bitterem Geschmack. (Die Schale ist geschmacklos.) Vor der Entdeckung des persischen Insectenpulvers war das Pulver aus den Kokkelskörnern ein steter Bestandtheil des Läusepulvers (*Pulvis contra pediculos*) und der Läusesalbe. Hin und wieder hat man diese Früchte ganz oder gepulvert, mit Mehl und Eiern zu Kügelchen geformt, benutzt, um die Fische zu berauschen und diese leichter fangen zu können, es ist aber erwiesen, dass der Genuss der mit Kokkelskörnern vergifteten Fische, besonders der Barbe, schädliche Wirkungen zur Folge hat, welche in Erbrechen und Durchfall bestehen. Das früher in England verkäufliche „schwarze Extrakt“ zur Bereitung von Ale und anderen Bieren soll hauptsächlich aus einem Kokkelskörnerextrakt bestanden haben. Da noch heute grosse Mengen der Kokkelskörner im Handel vorkommen, so liegt der Verdacht nahe, dass sie behufs Ersparung an Hopfen zur Bierbereitung öftere Verwendung finden. Das Bier soll dadurch berauschender und auch haltbarer werden. Vergiftungen mit tödtlichem Ausgang durch das oben erwähnte Gemisch mit Mehl und Eiern, ferner durch Verwechselung mit Piment und mit Gewürzpulver sind beobachtet. Eine Vergiftungsdosis für Menschen kann von dem Pulver zu 3—8 Gm. angenommen werden. Vergiftungssymptome sind Uebelkeit, Erbrechen, Magenschmerzen, Leibschneiden, oft Durchfall, Zittern, Schwäche, Ohnmacht, Schlafsucht, Convulsionen, mit abwechselnd tonischen und clonischen Krämpfen. Der Tod scheint innerhalb 15—30 Stunden zu erfolgen.

Die Samenkerne der Kokkelskörner enthalten eine grosse Menge eines stearinähnlichen, in heissem Weingeist leicht löslichen Fettes, wenig färbende Substanz und circa 1 Proc. Pikrotoxin, die Fruchtschalen Menispermin und Paramenispermin, von welchen ersteres alkaloidische Eigenschaften haben soll, beide Substanzen sind aber nicht giftig.

Der Nachweis der Kokkelskörner ist, wenn sie nicht in Substanz vorliegen, einigermaassen schwierig. Wird das Pulver derselben mit Weingeist in der Wärme ausgezogen und der Auszug noch heiss filtrirt, so scheidet beim Erkalten aus dem Filtrat jene stearinartige Fettsubstanz in weissen, einigermaassen krystallinischen Flocken aus. Der weingeistige Auszug eingedampft und mit Wasser behandelt, giebt ein etwas gelblich

gefärbtes, nachhaltig bitter schmeckendes Filtrat, welches sich gegen alle Reagentien, die man zur Erkennung von Alkaloiden und vielen Bitterstoffen anwendet, indifferent verhält. Durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform kann man den Pikrotoxingehalt dieser wässrigen Flüssigkeit entziehen. Nach dem Abdunsten des Aethers oder Chloroforms erhält man einen weisslichen, anscheinend krystallinischen Rückstand, den man mit einigen Tropfen absolutem Weingeist aufnimmt und wieder möglichst langsam tropfenweise auf Uhrgläsern und Objectgläschen abdampfen lässt, um dann seine krystallinische Beschaffenheit unter der Linse zu erkennen und die Reaction mit Schwefelsäure und Kalibichromat vorzunehmen. Da sich das Pikrotoxin durch seine völlige Indifferenz gegen Reagentien auszeichnet, so muss man bei genügendem Material den physiologischen Versuch an Fischen oder Fröschen antreten und zwar in der Weise, dass man 2—3 kleine Fische in eine offne Schale bringt, mit circa einem Liter Wasser übergiesst und dann, wenn man sich aus der Bewegung der Fischchen von der Munterkeit derselben überzeugt hat, den in circa 100 Gm. Wasser gelösten Verdampfungsrückstand aus der Aetherlösung dazu giesst. Die Fischchen machen (nach *Falck*) windende und bohrende Bewegungen, abwechselnd mit ruhigem Schwimmen, öffnen oft das Maul, heben die Kiemendeckel und liegen zuletzt auf der Seite. Bei Fröschen (statt der Fischchen) beobachtet man abwechselnd Erschöpfung und Krämpfe (!) und dann eine Auftreibung des Bauches (!) in Folge von Ueberfüllung der Lungen mit Luft. Das Blut dieser an Pikrotoxin gestorbenen Thiere ist für Fliegen ein Gift. Ist das Material zu gering, so muss man zur subcutanen Application schreiten. Die Vergiftungserscheinungen sind dann bei Fröschen nach *Roeber:* Unruhe, nach 10—15 Minuten Schwerfälligkeit der Bewegungen, Zusammensinken mit eingezogenen Augen, Somnolenz, später Anfälle von Ophistotonos mit trommelartiger Bauchauftreibung, was sich alle 30—45 Secunden wiederholt, schnelles Fortschieben auf dem kugelförmig aufgetriebenem Bauche und Drehung im Halbkreise, heftige anhaltende Krämpfe der Beine, bei aufgesperrtem Maule und unter knarrendem gedehnten Geräusch erfolgendes Abschwellen des Bauches, starke Erschöpfung, krampfhafte Krümmung des Rückens mit wunderlichen Stellungen der Hinterbeine, Ueberschlagen, Kreisbewegungen, Rückwärts- oder Seitwärtsschieben, Gliederkrampf, Tod. Die Anfälle nehmen an Zahl und Stärke bis zum Tode ab, der nach Stunden, selbst nach einigen Tagen (nach *Th. Husemann*) erfolgen kann. Bei Tauben beobachtete *Falk* Zittern, Keuchen, Drehen im Kreise mit ausgebreiteten Flügeln, tetanische Anfälle, welche sich ab und zu in nachlassende (klonische) Krämpfe als Schwimmbewegungen und masticatorischen Krampf auflösen, Speichelfluss.

Nachweis des Pikrotoxins im Bier. Man hat verschiedene Methoden des Nachweises, denen aber stets gewisse Mängel anhaften. Nach *Ch. Blas* verdunstet man behufs Beseitigung des Weingeistes mindestens 4—6 Liter des Bieres bis auf circa 1—2 Liter, übersättigt den Rückstand nach dem Erkalten mit Natroncarbonat und schüttelt ihn zweimal mit $^1/_{10}$ Volum Aether aus, wobei Hopfenbitter und andere Bitter-

stoffe, nicht aber Pikrotoxin in Aether übergehen. (Dass Pikrotoxin aus alkalischer wässriger Lösung nicht in Aether überwandert, ist ein starker Irrthum. *Hager.*) Hierauf wird nach Abhebung des Aethers die Bierflüssigkeit sauer gemacht und wiederum mit Aether ausgeschüttelt, welcher nun das Pikrotoxin aufnimmt und nach dem Verdunsten dieses als eine stark bitter schmeckende Masse zurücklässt. Diese bitter schmeckende Substanz soll mit Weingeist, der mit wenig Essigsäure angesäuert ist, aufgenommen und die filtrirte (?) Lösung theils auf Uhrgläsern, theils auf Objectgläsern abgedunstet werden. Gewinnt man auf diese Weise nicht genügend ausgeprägte Krystallbildungen, so soll man das letzte Verfahren mit Weingeist von anderer Stärke ohne Essigsäure wiederholen. Die Pikrotoxinkrystalle zeigen sich (zuweilen) unter dem Mikroskop fächerartig gebildet, mit Strahlen, welche gegen das Ende häufig getheilt sind. Die Krystalle zu erlangen ist sehr schwierig, und es sind daher zur sicheren Erkennung theils die Schwefelsäure- und Kalibichromatreaction, dann die Constatirung der Indifferenz gegen Alkaloidreagentien und endlich die physiologische Reaction zu beobachten. Zu der letzteren muss nothwendig in einem besonderen Versuche auch der Rückstand aus der ersten Aetherextraction genommen werden, da er eben den grössten Theil des Pikrotoxins, was im Biere war, enthält. Gegenwärtiges Hopfenbitter wirkt nicht giftig.

Das Verfahren von *Depaire* besteht darin, das Bier, wie es ist, mit Kochsalz (360 Gm. per Liter Bier) zu versetzen, damit zu schütteln, dann zu filtriren und das Filtrat zweimal mit Aether auszuschütteln, den Verdunstungsrückstand aus der Aetherlösung in wenig Weingeist zu lösen, mit Wasser und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure zu versetzen, diese Lösung bis zur Abdunstung des Weingeistes circa $^1/_2$ Stunde im Wasserbade zu erwärmen, dann nach dem Erkalten wiederum mit Aether auszuschütteln und den Verdunstungsrückstand aus dieser Aetherlösung nochmals aus Weingeist krystallisiren zu lassen. Die obenerwähnte Filtration des Bieres erfordert viel Geduld. Die Krystallisation des Pikrotoxins nach der *Blas*'schen und der *Depaire*'schen Methode gelingt selten genügend.

Eine exacte Trennung des Pikrotoxins vom Hopfenbitter, welches mit jenem dieselben Auflösungsmittel gemein hat, ist kaum möglich und deshalb kann die physiologische Reaction nicht umgangen werden.

Die von *Köhler* beschriebene Methode zur Auffindung des Pikrotoxins im Bier beruht darauf, dass die extraktiven Substanzen, Zucker, Gummi, Dextrin etc. durch ammonhaltige Bleiacetatlösung niedergeschlagen werden, Pikrotoxin dadurch nicht gefällt wird und sich dann durch Schütteln mit Aether aus den sauren Lösungen ausziehen lässt. Man verfährt nun auf folgende Weise. Dem Bier setzt man zuerst so viel Aetzammon zu, dass es danach riecht. Man lässt das Bier absetzen und tröpfelt dann in die klare Flüssigkeit unter Umrühren so lange concentrirte Bleizuckerlösung hinzu, als dadurch Fällung und Trübung entsteht, vermeidet aber einen zu grossen Ueberschuss des Bleisalzes. Der Niederschlag enthält die Farb- und Extraktivstoffe des Biers. Man sammelt ihn und wäscht ihn für eine weitere Untersuchung mit heissem absolutem Weingeist aus. Aus dem vom

Bleiniederschlage gesammelten Filtrat, welches das Pikrotoxin enthält, fällt man das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserbade bis zur Dicke eines Syrups. Dieser concentrirten, freie Essigsäure enthaltenden Lösung entzieht man das Pikrotoxin durch Schütteln mit Aether. Die abgegossene Aetherschicht hinterlässt beim Verdunsten einen schwach gefärbten Rückstand von Pikrotoxin in sternförmig gruppirten, gelblich gefärbten Nadeln. Man soll es durch Abpressen zwischen Fliesspapier und einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist reinigen. *Köhler* giebt folgende Reactionen darauf an: Es reducirt Kupferoxyd; von conc. Schwefelsäure wird es crocusfarbig gelöst, giebt hierauf bei Zusatz von Kalibichromat eine violettrothe Farbenreaction, ähnlich derjenigen des Strychnins, welche aber in Apfelgrün übergeht. Es wird durch kein Alkali oder Metalloxyd gefällt, zersetzt sich aber mit Palladiumchlorür und löslichen Quecksilberoxydulsalzen beim Kochen. Mit 3—5 Th. Salpeter verrieben, in 1—2 Tropfen conc. Schwefelsäure gelöst und dann schnell mit Natronlauge alkalisch gemacht, erzeugt es eine ziegelrothe Mischung. Wäre gleichzeitig im Bier Strychnin vorhanden, so bleibt dieses beim Ausschütteln mit Aether in der syrupdicken sauren Flüssigkeit zurück und kann daraus auf bekannte Weise herausgezogen werden. Man kann vortheilhaft diese Methode dahin modificiren, dass man das mit Ammon und Bleiacetat behandelte Bier filtrirt, nach Beseitigung des überschüssigen Bleis durch Schwefelwasserstoff das Filtrat auf circa den zehnten Theil seines Volums abdampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure stark sauer macht und nun zuerst mit Amylalkohol einige Male ausschüttelt, den Amylalkoholauszug bei gelinder Wärme abdunstet, den Rückstand (nach *W. Schmidt*) in 50proc. Weingeist löst, filtrirt, dann abdunstet, den Rückstand nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Wasser löst, die Lösung mit gereinigter Thierkohle digerirt und aus dem Filtrat endlich das Pikrotoxin mit Aether ausschüttelt.

Meerzwiebel, (*Bulbus seu Radix Scillae*), die Zwiebel von *Scilla maritima L.* oder *Urginea Scilla Steinheil*, ist officinell und kommt als mehrere Centimeter lange, weissliche, zähe oder sehr trockne und dann zerbrechliche Streifen zerschnitten in den Handel. Von den Handelsgärtnern werden die Zwiebeln von *Ornithogalum caudatum* und *altissimum* als Meerzwiebeln an das Publicum verkauft. Die frischen Meerzwiebeln enthalten einen bitteren, von einer flüchtigen Schärfe begleiteten Saft. Zucker, Schleim, etwas Gerbstoff und dann besonders Scillitin sind Bestandtheile der Meerzwiebel. Vergiftungsfälle scheinen durch Meerzwiebel noch nicht vorgekommen zu sein.

Die wirksamen Bestandtheile der Meerzwiebel sind wenig und nicht bestimmt gekannt. Wie es scheint ist Scillitin nur ein Bitterstoff und kein Alkaloid. Andere Bestandtheile sind Harz, in Weingeist und Aether löslich, Weichharz in Aether unlöslich, Schleimsubstanz (Gummi), viel Zucker (bis zu 20 Proc.), citronensaurer und oxalsaurer Kalk. Ein flüchtiger scharfer Stoff findet sich nur in der frischen Zwiebel. Der Geschmack des wässrigen, sehr schleimigen Aufgusses ist stark bitter und

widerig kratzend. Die weingeistige Tinctur ist gelb und von gleichem Geschmacke.

Von der Meerzwiebel sind ein Extrakt, ein Essigauszug (*Acetum Scillae*) und ein Sauerhonig (*Oxymel scilliticum*) officinell. Letzterer wird von dem Publicum viel und häufig gebraucht. Hauptsächlich wirkt die Meerzwiebel diuretisch. Für kleine Thiere ist sie ein tödtliches Gift.

Der Nachweis der Meerzwiebel im Auszuge gelingt schwer, da es an charakteristischen Reactionen fehlt, leichter ist der Nachweis derselben in Pulvermischungen, Pillen, Latwergen wegen ihres Gehaltes an farblosen Raphiden und säulenförmigen Krystallen. Ein mikroskopisches Bild füge ich hinzu.

Fig. 27.



Meerzwiebelpulver unter dem Mikroskop.

Der Auszug mittelst 90proc. Weingeists aus der Meerzwiebel im Wasserbade zur Trockne eingedampft, dann mit Wasser behandelt giebt ein Filtrat, welches mit — Jodjodkalium eine sehr geringe, mit — Phosphomolybdänsäure eine mässige, mit — Phenylwasser eine unbedeutende Trübung giebt. — Gerbsäure giebt kaum eine Trübung. Die nach Zusatz von verd. Schwefelsäure oder auch Salzsäure erfolgende starke weissgraue Fällung, welche von Essigsäure leicht gelöst wird, rührt von einer Verbindung der Gerbsäure mit der Mineralsäure her. — Gegen Silbersalz, kalische Kupferlösung verhält es sich reducirend. Die Trübung durch Phosphomolybdänsäure färbt sich auf Zusatz überschüssigen Aetzammons blau oder grünlichblau.

Sadebaum, Sabina, Sevenbaum (*Juniperus Sabina L.*). Das Kraut oder vielmehr die Zweigspitzen (*Herba s. Summitates Sabinae*) des Sadebaums, eines im südlichen Europa heimischen, bei uns in Gärten häufig gezogenen Strauches aus der Familie der *Coniferae-Cupressinae*, werden als Wanzengift, aber auch häufig, gewöhnlich frisch gepflückt, als Abortivum gebraucht. In vielen Fällen erliegt die Schwangere diesem Gifte in Folge der dadurch hervorgerufenen Entzündung des Magens, der Eingeweide und der Nieren. Der Tod kann schon innerhalb eines Tages oder in Folge der Entzündung der Verdauungswege nach mehreren Tagen erfolgen. Menge und Concentration des Aufgusses, Art der Bereitung, ob nämlich der Trank durch Aufguss oder Abkochung dargestellt wurde, sind Momente, welche mit der Giftigkeit des Mittels zusammenhängen. Eine Abkochung ist z. B. weniger giftig als der Aufguss.

Der botanische Nachweis ist hier allein von Werth und in forensischen Fällen entscheidend. Die Sadebaumspitzen bestehen aus dicht zusammengedrängten Aestchen, besetzt mit glänzenden, immergrünen, sehr kurzen, steifen, auf dem Rücken mit einem vertieften Drüschen versehenen Blättern. Die jüngeren Blätter sind vierzeilig und ziegeldachartig gestellt, rhombisch und etwas stumpfspitzig. Die älteren Blätter stehen weit weniger dicht, sind abstehend und spitz. Der Geruch ist nicht angenehm, an Wachholder

erinnernd und lange anhaftend, der Geschmack widrig und bitter. — Es ist darauf zu achten, dass in dem Ausgebrochenen und in den Contentis sich noch Rudera des Vegetabils vorfinden können, da das Durchseihen des Aufgusses gewöhnlich mit einem Blechdurchschlage geschieht. Oder man findet solche in Kochgeschirren oder in Müll und Dünger verschüttet.

Die Spitzen von *Juniperus Virginiana*, welcher baumartige Strauch auch bei uns gezogen wird, hat in seinen Aestchen und Blättern viel Aehnlichkeit mit dem Sadebaum und wird auch glücklicherweise sehr häufig damit verwechselt, ist aber nicht giftig. Die Blätter dieser Wachholderart stehen weiter auseinander und haben auf der Rückenseite statt der Drüschens eine Rinne. Der Geruch ist auch weit schwächer. Die Sadebaumspitzen wirken durch den Gehalt an einem scharfen flüchtigen Oele giftig. Sonst enthalten sie noch Harz und eisengrünfällenden Gerbstoff.

Der mit 90proc. Weingeist bewirkte Auszug des Sadebaumkrautes bis zur Verflüchtigung des Weingeistes abgedampft und der dann mit kaltem Wasser behandelte Rückstand ergiebt ein gelbes Filtrat (unter Hinterlassung einer grösseren Menge einer dunklen harzigen honigconsistenten Substanz), welches sich gegen Reagentien folgendermassen verhält. — Conc. Schwefelsäure bewirkt eine dunklere Färbung und käsigflockige Fällung. — Verd. Schwefelsäure bewirkt Trübung, welche durch Erwärmen der Mischung zunimmt. — Jodjodkalium erzeugt eine gelbbraune, — Phosphomolybdänsäure eine grasgrüne, in überschüssigem Ammon dunkelgrün lösliche, — Kalibichromat eine braune Fällung. — Phenylwasser trübt schwach, — Eisenchlorid färbt und trübt olivengrün, — Bleiacetat bewirkt eine starke gelblich weisse Trübung. — Kalische Kupferlösung und Silbernitrat werden beim Erwärmen reducirt. — Ein Theil dieser Reactionen müssen der Gegenwart von Gerbstoff zugeschrieben werden, immerhin dienen sie zur Constatirung des Sadebaumkrautes, dessen mikroskopische Prüfung übrigens nichts Charakteristisches aufweist.

Das Sadebaumöl, Sabinaöl (*Oleum Sabinae*), ist der giftige Bestandtheil des Sadebaums und auch schon einige Male als Abortivum mit tödtlichem Ausgange gebraucht worden. Das trockne Sadebaumkraut enthält circa 2 Proc., das frische 1,3 Proc. dieses Oeles. Es ist von gelblicher oder gelber Farbe, von dem durchdringenden Geruch der Mutterpflanze und von brennend scharfem Geschmack. Sein spec. Gew. variirt zwischen 0,89 und 0,95. Der Kochpunkt liegt zwischen 150 und 160°. Mit Jod verpufft es. 2 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. sollen 1 Th. des Oeles lösen. Als Abortivmittel werden Sabinaöl, Rosmarinöl, Rautenöl und Tanacetöl angewendet, von welchen die beiden ersten die gefährlicheren sind, da sie sehr leicht eine Entzündung der Verdauungs- und Harnwege bewirken, die gewöhnlich einen tödtlichen Verlauf nehmen.

Sabinaöl. 1) Es verpufft mit Jod heftig. Man giebt zu dieser Probe 10—15 Tropfen des Oels in ein Uhrgläschen und wirft circa

0,1 Grm. trocknes Jod dazu. — 2) Bei der Schwefelsäure-Weingeistprobe findet statt: starke Erhitzung, aber keine Dampfentwickelung beim Vermischen mit Schwefelsäure. Die Mischung ist dunkelroth und wenig trübe, nach der Mischung mit Weingeist röthlich lehmfarben, trübe, aufgekocht wenig trübe und blass himbeerroth. Die Schwefelsäure-Weingeistprobe ist folgende: In einen circa 1,3 Cm. weiten Probircylinder giebt man 5—6 Tropfen des Oels und 25—30 Tropfen conc. Schwefelsäure und mischt beide Flüssigkeiten durch Schütteln, unter Beachtung der Reactionen, welche dabei vorgehen. Nachdem diese Mischung völlig erkaltet ist, giebt man 8—10 C.-C. 90 proc. Weingeist dazu, schliesst den Cylinder mit dem Finger und schüttelt um. Nach Beobachtung dieser Mischung erhitzt man bis zum Aufkochen.

Rosmarienöl. 1) Mit Jod geringe Erwärmung und schwache Dämpfe. — 2) In der Schwefelsäure-Weingeistprobe: Starke Erhitzung, aber keine Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure. Die Mischung ist gelblichroth und trübe, nach dem Mischen mit Weingeist chamoisfarben milchigtrübe, auch beim Aufkochen trübe. Nach 2 Tagen ist die Mischung klar, röthlich oder gelblichbraun und klare Oeltropfen schwimmen unter und am Niveau der Flüssigkeit.

Rautenöl. 1) Mit Jod keine Verpuffung. — 2) In der Schwefelsäure-Weingeistprobe: Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth und trübe, nach der Mischung mit Weingeist gesättigt himbeerroth, mässig trübe, beim Aufkochen aber klar.

Tanacetöl, Rainfarnöl. 1) Mit Jod keine Verpuffung. — 2) Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth, wenig trübe, nach dem Mischen mit Weingeist gelb und etwas trübe, beim Aufkochen völlig klar.

Raute, Gartenraute (*Ruta graveolens L.*), eine in unseren Gärten nicht seltener Halbstrauch, dessen getrocknetes Kraut (*Herba Rutae*) auch in den Apotheken gehalten wird, ist keineswegs so unschuldig, als man gewöhnlich glaubt, denn der Saft der frischen Pflanze oder der Aufguss derselben in reichlicher Menge genossen bewirkt Abortus. Es sind mehrere Fälle dieser Art bekannt geworden, keiner aber endete mit dem Tode.

Der Nachweis kann hauptsächlich nur ein botanischer sein und gilt hier das, was auch vom Sadebaum gesagt ist. Die Blätter sind dicklich, unbehaart, matt, bläulich angelaufen, getrocknet graugrün, dreifach fiederspaltig, fein durchscheinend punktirt, die Lappen spatelförmig oder verkehrt eiförmig abgerundet, nach vorn gekerbt und 6—7 Millim. lang. Der Geruch ist eigenthümlich, aber nicht unangenehm, der Geschmack scharf und bitter. Die Raute enthält ein ätherisches Oel, dem wohl die Wirkung als Abortivum angehört, ferner einen krystallisirbaren gelben Stoff, Rutin oder Rutinsäure. Letzterer Stoff kann, da er in Wasser unbedeutend löslich ist, nur in Spuren in dem Aufguss der Pflanze enthalten sein. Aus dem heiss bereiteten Aufguss setzt er sich später als ein braungelbes Satzmehl ab.

Rutin, Rutinsäure bildet aus Wasser krystallisirt geruch- und

geschmacklose feine hellgelbe, etwas glänzende Nadeln, welche in der Wärme ihr Krystallwasser verlieren und wasserfrei werden. In weingeistiger Lösung schmeckt das Rutin bitter. Es ist neutral, verdrängt aber aus Carbonaten die Kohlensäure. Von kaltem Wasser wird es kaum, reichlicher von heissem Wasser mit gelber Farbe gelöst. Kalter wasserfreier Weingeist löst es nur spärlich, leichter ein wasserhaltiger Weingeist. Vom Aether wird es nicht gelöst. Von Lösungen der Alkalien und Alkalicarbonate wird es leicht aufgenommen, die Lösungen werden aber unter Sauerstoffaufnahme an der Luft braun. — Bleiacetat fällt es aus wässriger und weingeistiger Lösung mit gelber Farbe, — Eisenchlorid färbt es dunkelgrün. — Auf Gold- und Silberlösung wirkt es schon in der Kälte reducirend, nicht aber auf — kalische Kupferlösung. — Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in Quercitrin und Zucker.

Der mit 80 proc. Weingeist bewirkte Auszug des Rautenkrautes bis zur Verflüchtigung des Weingeistes abgedampft und der dann mit kaltem Wasser behandelte Rückstand ergiebt ein trübes gelbes Filtrat, welches wiederholt filtrirt einigermassen klar wird. Es hinterbleibt eine geringe Menge dunkeler harzartiger rutinhaltiger Substanz. Jenes wässrige Filtrat verhält sich gegen Reagentien wie folgt. — Conc. Schwefelsäure behutsam zugegossen, so dass diese sich am Grunde der Flüssigkeitssäule sammelt, bewirkt nur an der Berührungsfläche eine dunklere Färbung und beim Stehen trübt sich die wässrige Flüssigkeit stark (ohne flockige Abscheidung). — Verd. Schwefelsäure trübt kaum. — Jodjodkalium erzeugt eine braune, — Phosphomolybdänsäure eine gelbgraue, in überschüssigem Ammon grün lösliche Fällung. — Kalibichromat bewirkt allmälige zunehmende dunklere Färbung. — Phenylwasser trübt stark. — Eisenchlorid färbt stark dunkel grünlichbraun. — Bleiacetat erzeugt einen gelblichen Niederschlag. — Kalische Kupferlösung wird beim Erwärmen reducirt. — Silbernitrat bewirkt einen starken erst beim Erhitzen sich reducirenden Niederschlag. — Von dem entsprechenden Sadebaumauszuge unterscheidet sich der Rautenauszug noch dadurch, dass dieser mit — Kupfersulfat eine Trübung giebt und durch — Kaliumcadmiumjodid und — Kaliumquecksilberjodid getrübt oder gefällt wird.

Das Rautenöl (*Oleum Rutae*) ist wie das Rosmarieöl als Abortivum benutzt worden. Es ist dünnflüssig gelblich, gelb oder grünlichgelb, in einem gleichen Volum 90proc. Weingeist löslich. Es erstarrt bei 2—3° Kälte zu glänzenden Blättchen. Der Geruch ist eigenthümlich, jedoch nicht unangenehm. Besondere Reactionen fehlen und müssen die Angaben dafür genommen werden, welche oben S. 288 zur Unterscheidung des Sabina-, Rosmarin-, Tanacet- und Rautenöls angegeben sind.

Weingeist, Spiritus, Alkohol (*Spiritus Vini*). Mit diesen Namen bezeichnet man im gewöhnlichen Leben einen Weingeist, welcher neben Wasser 80—90 Volum. Proc. wasserfreien Weingeist oder Aethylalkohol ($C^4H^6O^2$) enthält. Der sogenannte absolute Weingeist des Handels

enthält 97—98 Vol. Proc. Weingeist, der alkoholisirte 93—94 Vol. Proc., der höchstrectficirte ((*Spiritus* Ph. Germanicae) 89—90 Vol. Proc., der rectificirte oder verdünnte 68—70 Vol. Proc.

Der reine wasserfreie Weingeist ist eine wasserhelle, an der Luft leicht verdunstende, durchdringend, aber angenehm riechende, auf der Zunge starkes vorübergehendes Brennen verursachende, leicht entzündliche Flüssigkeit von 0,794 spec. Gew. bei 15° C. Er siedet bei 78° und gefriert erst bei 95° Kälte. Mit Wasser, Aether, Chloroform etc, ist er in allen Verhältnissen mischbar. Beim Vermischen mit Wasser findet Wärmeentwickelung und Volumverdichtung statt. Die stärkste Verdichtung (von 3,8 Proc.) findet statt bei Mischung von 55 Vol. Weingeist mit 45 Vol. Wasser. Dagegen findet bei Vermischen von verdünntem Weingeist mit mehr Wasser eine Volumvermehrung statt.

Hier kommen in Betreff des Weingeistes die Bestimmung des Weingeist- oder Aethylalkoholgehaltes, die Weingeistbestimmung in anderen Flüssigkeiten, wie Wein, Branntwein, Liqueuren, Bier etc., der Nachweis des Weingeistes nach Vergiftungen damit und endlich die Reinheit oder Verfälschungen in Betracht.

Gehaltsbestimmung des Weingeistes. Dieselbe stützt sich nur auf physikalische Veränderungen, welche der mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnte Weingeist erleidet.

Die Methode von *Gröning* stützt sich auf den Siedepunkt des wasserhaltigen Weingeistes, ebenso die Methode von *Pohle, von Brossard-Vidal, Conaty, Ure*, für welche besondere Instrumente, Ebullioskop oder thermo-aräometrischer Apparat genannt, vorhanden sind. Diese Instrumente

Tabelle

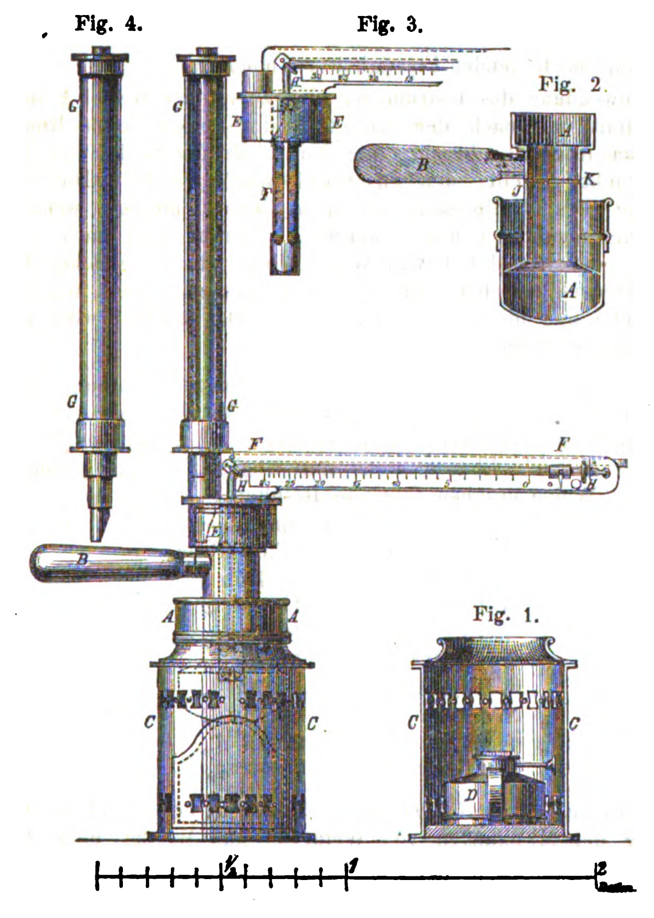
über den Siedepunkt des wässerigen Alkohols.

Nach Gröning. (Balling's Gährungschemie.)

Temperatur des Dampfes Réaumur.	Procente nach Tralles bei 12,5° R. Rückstand der Blase.	Procente nach Tralles bei 12,5° R. Rückstand des Destillats.	Temperatur des Dampfes Réaumur.	Procente nach Tralles bei 12,5° R. Rückstand der Blase.	Procente nach Tralles bei 12,5° R. Rückstand des Destillats.
61,75°	92	93	70	20	71
62	90	92	71	18	68
62,50	85	91,50	72	15	66
62,52	80	90,50	73	12	61
63	75	90	74	10	55
63,50	70	89	75	7	50
64	65	87	76	5	42
65	50	85	77	3	36
66	40	82	78	2	28
67	35	80	79	1	13
68	30	78	80	0	—
69	25	76			

bestehen in Kochgefässen mit eintauchendem Quecksilber-Thermometer, dessen Skala aber nicht Temperaturgrade, sondern die entsprechenden Procentgehaltzahlen angiebt. Diese Methode ist nur bei Mischungen von Wasser und Weingeist anwendbar und liefert nur annähernde Resultate.

Das Ebullioskop des Fräulein *Brossard-Vidal* besteht aus 4 Haupttheilen: Fig. 1 ist ein kleiner blecherner Ofen (CC) mit Spirituslampe (D), in welchen (Fig. 2) ein kupfernes Kesselchen (A) mit hölzernem Handgriff (B) gesetzt wird. Dieses Kesselchen wird bis JK mit derjenigen Flüssigkeit gefüllt, deren Siedepunkt zu bestimmen ist. Das Kesselchen wird (Fig. 3) durch einen Blechdeckel (EE) geschlossen. An dem Deckel ist die Metallscheide, welche das Quecksilbergefäss des Thermometers schützend umgiebt, und das Thermometer F nebst Messingplatte, woran die Thermo-



meterröhre festliegt, befestigt. Das Thermometer geht fast bis auf den Boden des Kesselchens, seine Röhre (mit einem verschiebbaren Zeiger versehen) ist aber oberhalb des Deckels horizontal umgebogen. An der Messingplatte befindet sich ein verschiebbares Lineal, auf welchem der Weingeist verzeichnet ist, welcher den Siedepunkten der verschiedenen, direkt dargestellten Mischungen von Weingeist und Wasser entspricht. Die Thermometerscala ist auf dem beweglichen Lineale aufgezeichnet. Dann hat der Deckel noch einen Tubulus zum Einsetzen des Kühlrohres G (Fig. 4) Dieses besteht aus einem äusseren und inneren Rohr. Letzteres ist unten und oben offen und erlaubt die freie Communication des kochenden Kesselinhaltes mit der äusseren Luft. Das äussere Rohr umgiebt das innere wie einen Mantel, unten dicht anschliessend, oben mit einem beweglichen Deckel, durch welchen das innere Rohr hinausragt. In das äussere Rohr wird bis zu $^{2}/_{3}$ des Raumes kaltes Wasser gegossen, um das Aufwallen der in dem inneren Rohr aufsteigenden Flüssigkeit zu mindern.

Bei Anwendung des Instruments wird zuerst der Kessel A mit Wasser bis J K gefüllt und nach dem Aufsetzen des Deckels ohne Kühlrohr das Wasser zum Kochen gebracht, der Nullpunkt der Scala und der Zeiger auf den Punkt gestellt, den das Quecksilber erreicht. (Die jedesmalige Controlirung des Nullpunktes ist nicht immer nöthig, wenn mehrere Proben hintereinander gemacht werden.) Hierauf wird nach Beseitigung des Wassers der Kessel mit dem Weine, Biere etc. in gleicher Weise gefüllt, der Deckel mit dem Kühlrohre (letzteres zu $^{2}/_{3}$ mit Wasser gefüllt) aufgesetzt und nun bis zum Kochen erhitzt. Das Resultat wird direkt und ohne Correktion abgelesen.

Fräulein *Vidal* prüfte eine 20 Proc. Weingeist enthaltende Flüssigkeit. Das Ebullioskop zeigte fast nahe 20°. Mit Kochsalz soweit versetzt, dass sie am *Gay-Lussac*'schen Alkoholometer 0° zeigte, zeigte am Ebullioskop schwach 20°. Ebenso, wenn statt Kochsalz Zucker genommen war. Verschiedene Weine ergaben folgende Resultate:

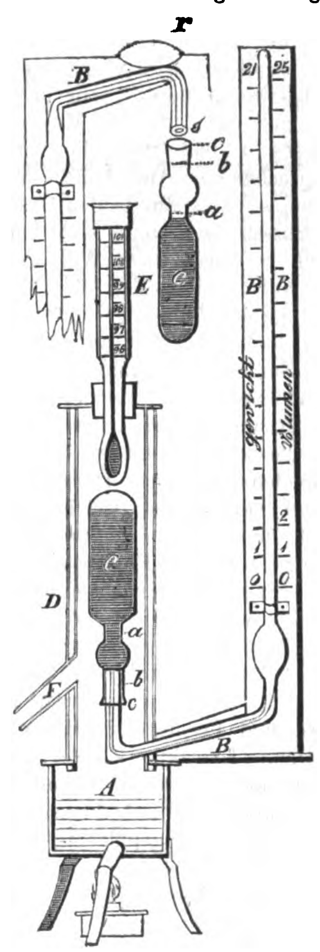
	Ebullioskop.	Destillationsmethode.
No. 1	7,25 Proc.	7,50 Proc.
„ 2	8,00 „	7,75 „
„ 3	15,50 „	15,50 „
„ 4	18,25 „	18,50 „
„ 5	11,50 „	11,50 „
„ 6	11,50 „	11,50 „
„ 7	7,50 „	7,75 „
„ 8	25,00 „	25,25 „
„ 9	11,50 „	11,50 „

Die Methode von *Silbermann* und *Makius* beruht auf der ungleichen Ausdehnung der Mischungen von Weingeist und Wasser oder Zuckersaft bei gleicher Erwärmung. Der *Silbermann*'sche Dilatometer besteht in einer kalibrirten, auf einem Metallbleche festsitzenden Pipette in Verbindung mit einer Vorrichtung zum Auspumpen der Luft aus der Weingeistmischung und der Pipette und einem Thermometer. Das Flüssigkeitsniveau

wird bei 25—50° C. beobachtet. Die Methode giebt wenig befriedigende Resultate.

Methode der Bestimmung des Weingeistgehaltes aus der Spannkraft des Dampfes giebt, da sie für alle weingeisthaltigen Flüssigkeiten passt, ziemlich befriedigende Resultate. Das dieser Methode entsprechende Instrument ist der *Geissler*'sche Vaporimeter (12 Thaler im Einkaufspreise). Ein Fehler des Instruments ist, dass es sehr leicht umfällt, man muss es daher beim Gebrauch durch einen Halter sicher stellen.

Der *Geissler*'sche Vaporimeter beruht auf dem Druck, den eine durch Wasserdämpfe erhitzte und dadurch in Dampf verwandelte weingeisthaltige Flüssigkeit auf eine Quecksilbersäule ausübt. Je weingeisthaltiger eine Flüssigkeit ist, um so grösser wird die Ausdehnung des Dampfes, also auch der Druck auf die Quecksilbersäule sein. Das Instrument besteht: 1) aus einem Messinggefäss *A*, in welchem Wasser zum Kochen gebracht wird. Dieses Gefäss wird bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt; — 2) aus einer zweimal gebogenen Glasröhre *B B*, welche nebst der Skala auf einer Messingplatte befestigt ist; — 3) aus einem cylindrischen Gefäss *C*, welches mit Quecksilber und der zu prüfenden Flüsssigkeit gefüllt wird; — 4) aus einem Messingcylinder *D*, in dessen oberen Theil ein Thermometer *E* eingesetzt ist. Beistehende Figur zeigt den Vertikaldurchschnitt des Apparats, wie die 4 vorbezeichneten Theile zusammengestellt sind.



Geissler'scher Vaporimeter.

Will man eine Flüssigkeit auf ihren Weingeistgehalt prüfen, so füllt man zuerst das cylindrische Glasgefäss *C* bis zur Marke *a* mit Quecksilber an; man bewerkstelligt dies am besten mit einem kleinen gläsernen Trichter, welcher in eine feine Spitze ausgezogen ist, oder mit einem zusammengerollten Papier, welchem man die Form eines Trichters gegeben hat.

Nun giesst man von der zu untersuchenden Flüssigkeit auf das Quecksilber so viel, bis der Raum von der Marke *a* an bis *c* gefüllt ist, schliesst die Oeffnung (*c*) fest mit dem Finger und kehrt den Cylinder um, damit die Flüssigkeit zwischen Quecksilber und der Bodenwand des Cylinders zu stehen kommt. Dieses

Umdrehen wiederholt man öfters, damit die zu prüfende Flüssigkeit möglichst viel mit dem Quecksilber und der Wandung des Cylinders in Berührung kommt. Nach dieser Operation lässt man den Cylinder *C* so weit gefüllt, dass das Niveau der Flüssigkeit genau mit *b* abschneidet. Nun steckt man das geschliffene Ende *s* der Glasröhre *B*, woran die Skala befestigt ist, mässig fest in die Oeffnung des Quecksilbercylinders (*C*), wie dies Fig. *r* angiebt, und kehrt nun das Ganze um, so dass die Skala aufrecht zu stehen kommt. Hierbei fliesst das Quecksilber in die Glasröhre *B*. Man hat beim Einsetzen des Glasröhrenendes *s* in die Oeffnung des Cylinders *C* darauf zu achten, dass alle Luft durch die Oeffnung *s* der Glasröhre *B* austritt, d. h. dass das geschliffene Ende der Röhre bis in die Flüssigkeit hineinreicht und selbst noch etwas Flüssigkeit in die enge Oeffnung der Röhre tritt.

Ist dieses alles geschehen, so wird dieser Theil des Apparats auf das Kochgefäss *A* gesetzt. Hierbei steckt man den kleinen Messingring *r*, welcher sich unten an der Messingplatte befindet, in die Oeffnung des Kochgefässes *A* und zwar die vorstehenden Messingdrahtansätze in die ihnen entsprechenden Ausschnitte und dreht die Platte mit der Skala etwas herum, so dass die beiden Drähte diese Platte festhalten. Würde man dies unterlassen, so könnte nicht nur dieser Theil des Apparats leicht herunterfallen, es würde auch Wasserdampf an ungeigneter Stelle heraustreten.

Nun wird endlich der Messingcylinder *D* über das Cylindergefäss *C* so aufgesetzt, dass er unten mit seiner Ausbuchtung über die Glasröhre greift und damit fest aufsitzt.

Endlich wird durch die mässige Flamme einer Weingeistlampe das im Kochgefäss *A* enthaltene Wasser zum Sieden gebracht. — Die heissen Wasserdämpfe steigen im Messingcylinder *D* in die Höhe und erwärmen das Quecksilber und die zu prüfende Flüssigkeit bis zur Temperatur des siedenden Wassers. Dadurch wird der Weingeist in der Flüssigkeit in Dampf verwandelt, welcher Dampf auf das Quecksilber in der Röhre *B* drückt und es in der Steigröhre *BB* um so höher hinaufdrückt, je mehr Weingeist in der Flüssigkeit enthalten ist.

Der Stand der Quecksilbersäule in der Röhre *B* zeigt an der Skala an, wie viele Procente Weingeist dem Gewichte und dem Volum nach in der Flüssigkeit vorhanden sind, und zwar in Zehnteltheilen eines Procents. Reines Wasser würde die Quecksilbersäule bis 0^0 drücken.

Für völlig ausgegohrene Flüssigkeiten, in welchen keine freie Kohlensäure und Ferment enthalten ist, genügt es, die Flüssigkeit direct anzuwenden. Extrakte, Zucker, Gummi, Glycerin etc. beeinträchtigen die Resultate nicht. Da Wein und Bier oder andere einer Gährung unterlegene Flüssigkeiten freie Kohlensäure oder Ferment enthalten, so ist es nöthig, ihnen etwas feingepulverten Aetzkalk zuzusetzen. Da ein Kalküberschuss auf die Weingeistbestimmung ohne hindernden Einfluss ist, bei Zusatz einer zu geringen Menge Aetzkalk bei frischgegohrenen Flüssigkeiten das Resultat unsicher machen kann, so ist es immer rathsam, den Kalk in geringem Ueberschuss zu verwenden. Die mit Kalk geschüttelte Flüssigkeit wird, ehe man sie der Prüfung unterwirft, filtrirt.

Der Einfluss, welchen ein grösserer oder geringerer Luftdruck auf die Siedetemperatur ausübt, ist zu berücksichtigen, und müssen die gewonnenen Resultate einer entsprechenden Correction unterworfen werden. Zu diesem Zwecke ist das Instrument mit einem Thermometer und als Kaufzugabe mit Reductionstabellen versehen.

Bestimmung des Weingeistgehaltes durch Ermittelung des specifischen Gewichtes. Dies geschieht in der benannten Weise oder man bedient sich der Aräometer, welche speciell für Weingeistwägungen construirt Alkoholometer genannt werden. Der Alkoholometer von *Tralles* ist der gebräuchlichste.

Für die Zwecke des Chemikers wird die folgende *Stampfer*'sche Tabelle genügen.

Vergleichende Tabelle,

welche den Gehalt an wasserfreiem Weingeist sowohl dem Gewichte, als wie dem Maasse nach in 100 Theilen Weingeist von bestimmtem specifischen Gewicht angiebt.

Spec. Gewicht 15° C.	100 Maass enthalten		100 Gewichtstheile enthalten Weingeist.	Spec. Gewicht 15° C.	100 Maass enthalten		100 Gewichtstheile enthalten Weingeist.
	Weingeist.	Wasser.			Weingeist.	Wasser.	
1,0000	0	100	0	0,9721	24	78,13	19,63
0,9985	1	99,05	0,80	0,9711	25	77,23	20,47
0,9970	2	98,11	1,60	0,9700	26	76,33	21,31
0,9956	3	97,17	2,40	0,9690	27	75,43	22,16
0,9942	4	96,24	3,20	0,9679	28	74,53	23,00
0,9928	5	95,30	4,00	0,9668	29	73,62	23,85
0,9915	6	94,38	4,81	0,9657	30	72,72	24,70
0,9902	7	93,45	5,62	0,9645	31	71,80	25,56
0,9890	8	92,54	6,43	0,9633	32	70,89	26,41
0,9878	9	91,62	7,24	0,9620	33	69,96	27,27
0,9867	10	90,72	8,06	0,9607	34	69,04	28,14
0,9855	11	89,80	8,87	0,9595	35	68,12	29,01
0,9844	12	88,90	9,69	0,9582	36	67,20	29,88
0,9833	13	88,00	10,51	0,9568	37	66,26	30,75
0,9822	14	87,09	11,33	0,9553	38	65,32	31,63
0,9812	15	86,19	12,15	0,9538	39	64,37	32,52
0,9801	16	85,29	12,98	0,9522	40	63,42	33,40
0,9791	17	84,39	13,80	0,9506	41	62,46	34,30
0,9781	18	83,50	14,63	0,9490	42	61,50	35,18
0,9771	19	82,60	15,46	0,9473	43	60,58	36,09
0,9761	20	81,71	16,29	0,9456	44	59,54	37,00
0,9751	21	80,81	17,12	0,9439	45	58,61	37,90
0,9741	22	79,92	17,96	0,9421	46	57,64	38,82
0,9731	23	79,09	18,79	0,9403	47	56,66	39,74

Spec. Gewicht 15° C.	100 Maass enthalten		100 Gewichtstheile enthalten Weingeist.	Spec. Gewicht 15° C.	100 Maass enthalten		100 Gewichtstheile enthalten Weingeist.
	Weingeist.	Wasser.			Weingeist.	Wasser.	
0,9385	48	55,68	40,66	0,8778	75	28,15	67,93
0,9366	49	54,70	41,59	0,8752	76	27,09	69,04
0,9348	50	53,72	42,53	0,8725	77	26,03	70,16
0,9328	51	52,73	43,47	0,8698	78	24,96	71,30
0,9308	52	51,74	44,41	0,8671	79	23,90	72,43
0,9288	53	50,74	45,37	0,8644	80	22,83	73,59
0,9267	54	49,74	46,33	0,8616	81	21,76	74,75
0,9247	55	48,74	47,29	0,8588	82	20,68	75,91
0,9226	56	47,73	48,26	0,8559	83	19,61	77,09
0,9205	57	46,73	49,24	0,8530	84	18,52	78,29
0,9183	58	45,72	50,21	0,8500	85	17,42	79,51
0,9161	59	44,70	51,20	0,8470	86	16,32	80,72
0,9139	60	43,68	52,20	0,8440	87	15,23	81,96
0,9117	61	42,67	53,19	0,8409	88	14,12	83,22
0,9095	62	41,65	54,20	0,8377	89	13,01	84,47
0,9072	63	40,63	55,21	0,8344	90	11,88	85,74
0,9049	64	39,60	56,23	0,8311	91	10,76	87,04
0,9026	65	38,58	57,25	0,8277	92	9,62	88,37
0,9002	66	37,54	58,29	0,8242	93	8,48	89,72
0,8978	67	36,51	59,33	0,8206	94	7,32	91,08
0,8954	68	35,47	60,38	0,8169	95	6,16	92,45
0,8930	69	34,44	61,43	0,8130	96	4,97	93,89
0,8905	70	33,39	62,50	0,8089	97	3,77	95,35
0,8880	71	32,35	63,58	0,8046	98	2,54	96,83
0,8855	72	31,30	64,64	0,8000	99	1,28	98,38
0,8830	73	30,26	65,72	0,7951	100	0,00	100,00
0,8804	74	29,20	66,82				

Tabelle

zur Vergleichung des Alkoholgehaltes geistiger Flüssigkeiten

nach Procenten des Inhaltsmaasses mit den ihnen zukommenden specifischen Gewichten bei 14° R. Temperatur nach Meissner und bei 12·44° R. Temperatur nach Tralles,

von Letzterem das specifische Gewicht des Wassers bei 12·44° R. = 0·9991, von Meissner dagegen bei 14° R. = 1·0000 gesetzt.

Inhalts-Maasse Alkohol in Proc.	Specif. Gewicht. der geistigen Flüssigkeit		Inhalts-Maasse Alkohol in Proc.	Specif. Gewicht der geistigen Flüssigkeit	
	nach Meissner bei 14° R.	nach Tralles bei 12·44° R.		nach Meissner bei 14° R.	nach Tralles bei 12·44° R.
0	1·0000	0·9991	—	—	—
1	0·9985	0·9976	31	0·9641	0·9634
2	9971	9961	32	9632	9622
3	9957	9947	33	9621	9609
4	9943	9933	34	9609	9596
5	9929	9919	35	9596	9583
6	9915	9906	36	9582	9570
7	9901	9893	37	9567	9556
8	9888	9881	38	9551	9541
9	9873	9869	39	9534	9526
10	9860	9857	40	9517	9510
11	9847	9845	41	9501	9494
12	9835	9834	42	9485	9478
13	9824	9823	43	9469	9461
14	9814	9812	44	9442	9444
15	9804	9802	45	9435	9427
16	9795	9791	46	9416	9409
17	9786	9781	47	9397	9391
18	9775	9771	48	9378	9373
19	9768	9761	49	9359	9354
20	9759	9751	50	9340	9335
21	9749	9741	51	9320	9315
22	9738	9731	52	9300	9295
23	9728	9720	53	9279	9275
24	9717	9710	54	9257	9254
25	9706	9700	55	9236	9234
26	9695	9689	56	9214	9213
27	9683	9679	57	9191	9192
28	9672	9668	58	9169	9170
29	9662	9657	59	9147	9148
30	0.9651	0.9646	60	0.9123	0.9126

Inhalts-Maasse Alkohol in Proc.	Specif. Gewicht der geistigen Flüssigkeit		Inhalts-Maasse Alkohol in Proc.	Specif. Gewicht der geistigen Flüssigkeit	
	nach Meissner bei 14° R.	nach Tralles bei 12·44° R.		nach Meissner bei 14° R.	nach Tralles bei 12·44° R.
61	0·9101	0.9104	81	0·8593	0·8603
62	9078	9082	82	8568	8575
63	9056	9059	83	8535	8547
64	9033	9036	84	8508	8518
65	9011	9013	85	8480	8488
66	8987	8989	86	8452	8458
67	8964	8965	87	8424	8428
68	8940	8941	88	8396	8397
69	8917	8917	89	8367	8365
70	8892	8892	90	8338	8332
71	8867	8867	91	8306	8299
72	8841	8842	92	8272	8265
73	8813	8817	93	8235	8230
74	8786	8791	94	8196	8194
75	8757	8765	95	8155	8157
76	8728	8739	96	8110	8118
77	8700	8712	97	8064	8077
78	8672	8685	98	8026	8034
79	8645	8658	99	7986	7988
80	0·8619	0·8631	100	0·7932	0·7939

Einfache Methoden der Bestimmung des Weingeistgehaltes in Wasser, Zucker, Glycerin, Salze etc. enthaltenden Flüssigkeiten.

1) Man giebt in einen Kolben genau 100 CC. (oder eine andere bestimmt gemessene Menge) der Weingeist enthaltenden Flüssigkeit von gewisser Temperatur, setzt dem Kolben ein gläsernes Dampfrohr auf, verbindet dieses mit einem *Liebig*'schen Kühler und legt eine an das Kühlrohr eng anschliessende Vorlage an. Man destillirt nun 50 und mehr CC. der Flüssigkeit oder so viel ab, dass der ganze Weingeist, der in der Flüssigkeit enthalten war, in der Vorlage gesammelt ist. Das Destillat verdünnt man nun bis zu 100 CC. mit Wasser und bestimmt dann das specifische Gewicht bei der Temperatur, welche die 100 CC. der ursprünglichen Flüssigkeit zeigten. Diese 100 CC. verdünnten Destillats werden eben so viel Weingeist enthalten, wie jene in den Kolben gegebenen 100 CC. Flüssigkeit.

2) Von der zu prüfenden Flüssigkeit wird (enthält sie Kohlensäure, so wird sie mit etwas feingepulvertem Aetzkalk versetzt und dekanthirt) bei einer gewissen Temperatur das spec. Gewicht bestimmt, dann werden genau 100 CC. bei derselben Temperatur abgemessen, in einem porcellanenen Gefäss auf die Hälfte oder so weit abgedampft, bis aller Weingeist verflüchtigt ist, und endlich nach dem Erkalten mit Wasser bis auf genau

100 CC. verdünnt. Das spec. Gewicht dieser Mischung vergleicht man nun mit dem der ursprünglichen Flüssigkeit und zieht die sich daraus ergebende Differenz von 1,000 ab. Man hat z. B. ein Bier in vorstehender Weise behandelt:

Das spec. Gewicht des gekochten Bieres ist = 1,0239
Das spec. Gewicht des ungekochten Bieres ist = 1,0181
Die Differenz ist also = 0,0058

Diese Differenz von 1,000 abgezogen ergiebt 0,9942. Diese Zahl ist das spec. Gewicht eines Weingeistes, welches mit dem des Wassers verglichen eine gleich grosse Differenz ergiebt, wie die spec. Gewichte des gekochten und ungekochten Bieres. Jenes Bier enthält also bei einer Temperatur von 15° C. 4 Volumproc. oder 3,2 Gewichtsproc. Weingeist.

Wäre die zu prüfende Flüssigkeit sehr reich an Weingeist, so dass man mehr als $^3/_4$ ihres Volums bis zur völligen Verflüchtigung des Weingeistes verdampfen müsste, so ist es besser, 100 CC. bis auf 200 CC. mit Wasser zu verdünnen.

Prüfung des Weingeistes auf Verunreinigungen und Beimischungen. Eine der gewöhnlichsten Verunreinigungen ist das Fuselöl. Je nach seinem Herkommen kann der Weingeist ein besonderes Fuselöl enthalten. Der durch Gährung aus Kartoffeln bereitete enthält Kartoffelfuselöl, der aus Korn bereitete ein Kornfuselöl. Andere Gattungen Fuselöl bedingen die gute Beschaffenheit mancher weingeistigen Getränke wie des Cognacs, Rums etc. Der in Prüfung des Weingeistes Geübte erkennt das Fuselöl durch Geruch. Man lässt einige Gramme des Weingeistes auf der Handfläche oder auf Fliesspapier verdunsten und prüft dann durch den Geruch, weil das Fuselöl stets schwerer flüchtig ist als der Weingeist. Besser und sicherer ist diese Gewichtsprobe, wenn man in ein Weinglas einige Gramme des Weingeistes giesst und unter Wenden und Drehen des Glases die innere Wandung damit benetzt, einen Ueberschuss dann ausgiesst. Nach einigen Minuten, während welcher Zeit man das Glas verschieden gewendet und gedreht hat und der grösste Theil des Weingeistes verdunstet ist, giebt sich der specifische Fuselölgeruch zu erkennen. Eine gleichzeitige Prüfung auf Fuselöl, auf eine Verdeckung desselben durch Destillation des Weingeistes über Chlorkalk oder durch Zusatz von Fruchtäthern erkennt man am besten durch das von *Goebel* angegebene Verfahren. Circa 30 CC. des Weingeistes durchschüttelt man mit 2—3 CC. Aetzkalilauge und dunstet das Gemisch bis auf einen Rückstand von 2—3 CC. bei sehr gelinder Wärme ab. Uebergiesst man nun diesen Rückstand nach dem Erkalten mit 5—6 CC. einer Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt war, so tritt irgend ein charakteristischer Geruch nach Fuselöl, Buttersäure, Baldriansäure, Essigsäure auf, wenn der Weingeist Fuselöl oder irgend einen Fruchtäther oder Essigäther enthielt. War der Weingeist durch Destillation über Chlorkalk gereinigt, so wird sich in dem alkalischen Verdampfungsrückstande nach der Uebersättigung mit verdünnter Salpetersäure durch Silbernitrat Chlor nachweisen lassen. Natürlich ist für diesen Fall die Verwendung einer chlorfreien Aetzlauge gefordert. War der Weingeist mit Holzgeist vermischt, so werden sich mittelst derselben Probe

pyrogene Producte durch den Geruch verrathen. Ebenso wird sich hier eine etwaige Verfälschung des Weingeistes mit Runkelrübenspiritus durch einen besonderen Geruch erkennen lassen. Ein mit Runkelrübenspiritus gemischter Weingeist soll mit einem halben Volum conc. Schwefelsäure gemischt eine rosenrothe Färbung annehmen.

Prüfung des Weingeistes auf einen Gehalt von Methylalkohol oder Holzgeist. Dieselbe geschieht nach *Miller* in folgender Weise: In einem Kölbchen löst man 1,25 Gm. Kalibichromat in 12,5 Wasser, setzt dazu 20 Tropfen conc. Schwefelsäure und dann 2,0 Gm. des zu prüfenden Weingeistes, durchschüttelt und stellt 10 Minuten bei Seite; alsdann fügt man noch soviel Kalkmilch hinzu, dass die Flüssigkeit alkalische Reaction zeigt, erwärmt, filtrirt und wäscht das Filter mit circa 15,0 Gm. Wasser nach. Aus dem Filtrate fällt man den Rest Chromsäure sehr genau mit Bleiacetat, erwärmt gelind und filtrirt wieder. Das nun gesammelte Filtrat ist klar, neutral und farblos. Man verdunstet es bis auf circa 8,0 Gm., giebt es in einen Probircylinder, dazu 1 Tropfen verdünnte Essigsäure und 0,05—0,06 Gm. Silbernitrat in circa 1,5 Gm. Wasser gelöst. Nun erhitzt man und lässt 2—3 Minuten sieden. Eine dunklere Färbung der Flüssigkeit tritt hierbei in allen Fällen ein. Man giesst nach einigen Minuten nach dem Kochen die Flüssigkeit unter sanftem Neigen des Probircylinders aus und betrachtet die Innenseite des Cylinders gegen weisses Papier. Ist die Innenseite braun belegt, so liegt ein Gehalt von Holzgeist im Weingeist vor. Da ein roher Weingeist oft eine ähnliche Reaction giebt, so wäre es richtiger zu sagen, dass eine Beimischung von Holzgeist höchst wahrscheinlich vorliegt. Nach *Young* dient als Reagenz eine Lösung von Kalihypermanganat in 1000 Thln. Wasser. 15 Tropfen dieser Lösung färben 20,0 Gm. reinen Weingeist blassroth, welche Färbung sich mehrere (10) Minuten lang erhält, enthält aber der Weingeist nur 2 Proc. Holzgeist, so nimmt der Weingeist sofort eine braune Färbung an, welche um so intensiver wird, je mehr Holzgeist vorhanden ist. Der *Methylatad Spirit* der Engländer färbt auch sofort dunkelbraun.

Behufs Nachweises beigemischten Methylalkohols verdünnt man 50 CC. des Weingeistes mit einem gleichen Volum Wasser, giebt ihn in einen Glaskolben mit kurzem Halse und destillirt aus einem Wasserbade, das man nicht über 80° C. hinaus erwärmt, einige CC. ab. Dem Destillat setzt man in einem Probirglase 1—2 CC. einer $\frac{1}{1000}$-Kalyhypermanganatlösung hinzu und mischt. Reiner Aethylalkohol bewirkt nur langsam eine Zersetzung des Hypermanganats, so dass sich die rothe Farbe einige Minuten lang erhält und langsam durch andere rothe Nuancen in Braun übergeht. Bei Gegenwart von Methylalkohol findet sofort Reduction statt und die Flüssigkeit färbt sich braun.

Eine Prüfung des Weingeistes mittelst Silbernitrats, welches in reinem Weingeist keine Veränderung erleidet, giebt keinen Anhalt. Der Weingeist, welcher in eichenen Fässern verschickt und aufbewahrt ist, enthält stets Spuren Gerbstoff, welche auf Silbernitrat reducirend wirken. Der Gehalt an Gerbstoff und vieler andern organischer Stoffe ergiebt sich, wenn man

den Weingeist mit einem gleichen Volum Aetzammon mischt und gelind erwärmt. Es darf keine Färbung eintreten. Die Mischung mit völlig reinem Weingeist bleibt farblos.

Irgend ein Gehalt an weniger flüchtigen oder fixen Stoffen ergiebt sich, wenn man in flacher Glasschale einige CC. des Weingeistes freiwillig verdunsten lässt, durch irgend einen Rückstand. Mettallische Verunreinigungen ergeben sich beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser.

Nachweis des Weingeistes. Kleine Mengen Weingeist, welche sich durch Geruch und Geschmack nicht erkennen lassen, müssen durch Destillation aus dem Wasserbade isolirt werden. Man giebt die fragliche Flüssigkeit oder Substanz, zuvor mit Aetzkalilauge schwach alkalisch gemacht, in eine Retorte und destillirt in eine kühlgehaltene Vorlage, in welche man einige CC. destill. Wasser gegeben hat, über. Einige Tropfen des Destillats mit etwas Kalibichromatlösung und verd. Schwefelsäure versetzt und erwärmt werden bei Gegenwart von Weingeist, welcher hierbei in Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure verwandelt wird, nicht zögern, die Flüssigkeit grün zu färben. — Man giebt ferner circa 1 CC. des Destillats nebst 0,3—0,5 Grm. trocknen Kaliacetats in ein Probirglas und setzt einige CC. conc. Schwefelsäure hinzu. Es wird sich bei Gegenwart von Weingeist der charakteristische Geruch nach Essigäther ergeben. — Ferner ist die folgende Reaction vorzunehmen. Als Reagentien dienen eine mit Jod übersättigte Lösung von Jodkalium in einer 5—6fachen Wassermenge und eine circa 10proc. Aetzkalilösung. Zu 3—5 CC. des zu prüfenden Destillats giebt man 5—6 Tropfen der Aetzlauge, erwärmt bis auf 40—50° C. und setzt dann von der Jodlösung so lange tropfenweise unter gelindem Agitiren hinzu, bis die Flüssigkeit bräunlichgelb gefärbt ist. Verschwindet diese Farbe nach einigem Agitiren nicht, so setzt man mittelst eines Glasstabes noch 1 oder 2 Tropfen oder so viel der Aetzkalilauge hinzu, bis die agitirte Flüssigkeit völlig farblos erscheint, und stellt sie dann bei Seite. Bald oder später sammelt sich, war Weingeist gegenwärtig, das gebildete Jodoform in Gestalt gelblicher Partikel am Grunde der Flüssigkeit. Man decanthirt und giebt den letzten Tropfen derselben auf ein Objectglas, bedeckt ihn mit einem Deckgläschen und prüft ihn unter dem Mikroskop, wo sich die Jodoformkrystalle bei 200—400facher Vergrösserung in mannigfacher Gestalt von Ordenssternen dem Auge präsentiren. Alle die vorstehenden Reactionen zeigen Weingeist zwar an, sie finden aber auch statt bei Gegenwart von vielen anderen Stoffen, welche dem Weingeist verwandt sind. Erfolgt auf jede Reaction ein Resultat, das die Gegenwart von Weingeist andeutet, so dürfte dieselbe auch mit einiger Sicherheit anzunehmen sein. Jodoform entsteht auch bei Gegenwart von Aceton, Aldehyd, Methylalkohol, Amylen, Buthylalkohol, Essigäther, welche möglicherweise in dem Destillat aus dem Wasserbade enthalten sein könnten. Kein

Fig. 28.

Jodoformkrystalle, 300fache Vergr.

Jodoform entsteht bei Gegenwart von Aether, Aethylchlorür, Aethylenchlorür, Amylalkohol, Chloroform. (Die Jodoform gebenden und nichtgebenden Substanzen sind unter Jodoform angeführt.)

Sonnenschein giebt in seinem Handbuch der gerichtlichen Chemie (1869) folgendes Verfahren zum Nachweis von Weingeist an: Die Leichentheile dürfen nicht sauer reagiren. Ist dies der Fall, so macht man das Object mit Aetzkalilauge alkalisch, giebt es in eine Retorte und schiebt in den Retortenschnabel bis fort zu dessen Wurzel ein Schälchen mit Platinmohr. An zwei Seiten des Schälchens befinden sich Streifen Lackmuspapier, so dass sich ein Streifen in der Nähe des Retortenbauches, der andere sich in der Richtung nach der Oeffnung des Retortenschnabels befindet und mit dem Platinmohr in Berührung ist. Bei langsamer vorsichtiger Destillation werden die Weingeistdämpfe mit dem Platinmohr in Berührung kommend eine Zersetzung in Aldehyd und Essigsäure erfahren und das Lackmuspapier röthen. Das Destillat kann auch noch mit Silbernitrat auf Aldehyd geprüft werden. Ausser Aether und Methylalkohol kennt man keine andern Flüssigkeiten, welche sich gegen Platinmohr ähnlich verhalten.

Weingeist wirkt als Gift, wenn er concentrirt in grösserer Menge genossen wird. Absoluter Weingeist ist in Dosen von 30—50 Grm. und unverdünnt ein absolutes Gift. Weingeist von 80—90 Proc. kann in doppelt so starker Dosis als Gift angesehen werden. Es sind Fälle bekannt, wo nach dem schnellen Genuss von 0,75—1,5 Liter Cognac, Rum, Branntwein der Tod erfolgte, wo Kinder durch den Genuss von 0,2—05 Liter Branntwein vergiftet wurden und starben. Die Angabe, dass in Folge starken Brantweingenusses eine Selbstverbrennung stattfinden könne, gehört zu den Fabeln. Verbrennungen von Säufern haben keine andern Ursachen, als diejenigen stets nüchterner Leute, nur können bei Säufern, bei denen verständige Vorsicht beim Umgehen mit Licht oder Feuer nicht immer anzunehmen ist, eher Verbrennungen vorkommen. — Gegenmittel bei übermässigem Branntweingenuss sind Magenpumpe, Brechmittel, Trinken vielen kalten Wassers. — Der Leichenbefund ergiebt einen entzündlichen Zustand der Verdauungswege, ein blutreiches Gehirn. Fäulniss der Leiche tritt bald später bald früher als gewöhnlich ein. Nicht selten lässt sich der Geruch nach Weingeist in der Mund-, Brust- und Magenhöhle wahrnehmen. Aus dem Erbrochenen, den Contentis, auch aus dem Harn, dem Gehirn und den Lungen lassen sich, erfolgte der Tod am Tage der Vergiftung, durch Destillation kleine Mengen Weingeist sammeln. Natürlich muss in manchen Fällen auch auf andere giftige Stoffe geprüft werden, mit welchen nicht selten weingeistige Getränke verschärft werden.

Cognac, Franzbranntwein (*Spiritus Vini Gallici*), *Esprit*, *Alcohol de Montpellier*, ist ein Destillat aus Wein und gegohrenen Weintrauben, enthält kein Fuselöl, und zählt zu den feineren Branntweinen. Er ist charakterisirt durch ein eigenthümliches dem Weine angehörendes Arom (Oenanthäther), welches sich auf Geschmack und Geruch geltend macht. Aus völlig reifen Trauben gewinnt man die feinere, aus Traubentrestern

und Zuckerwasser eine geringere Sorte. Feine Weine geben einen feinen, schlechte Weine einen schlechten Cognac. Der Gehalt an anhydrischem Weingeist bewegt sich zwischen 45 und 58 Volumprocenten. Frisch bereitet ist er ungefärbt und bleibt auf Flaschen gefüllt farblos, er nimmt aber bei längerer Lagerung in Fässern eine gelbliche Farbe an und zwar durch Aufnahme von etwas Gerbstoff und Extractivstoff aus den buchenen oder eichenen Holze der Fässer. Diese Färbung wird oft künstlich erzeugt, um eine lange Lagerung zu fingiren. Dazu verwendet man Caramel, Catechu oder Chinesischen Thee oder eine Tinctur aus Eichen- oder Buchenholzspänen. Von diesen Stoffen ist Caramel für den Consumenten am wenigsten angenehm. Beim Verdampfen bleibt Caramel als Rückstand, und lässt sich dasselbe an seiner nur theilweisen Lösung in 85proc. Weingeist und beim Erhitzen an dem eigenthümlichen Caramelgeruch erkennen. — Auch ein zu grosser Zusatz von den erwähnten Gerbstoffmitteln ist zu beanstanden. Ueber die Menge dieser Stoffe giebt der Verdampfungsrückstand Aufschluss. Das Gewicht desselben von 1 Liter darf nicht über 0,05 hinausgehen. Das Geschlecht des Gerbstoffs lässt sich mit starkverdünnter Eisenchloridlösung erforschen. Wäre der Geschmack dieses Rückstandes scharf und brennend, so waren Ingwer oder Pfeffer zur Verschärfung des Cognacs angewendet. — Eine schwache saure Reaction zeigt der Cognac meistentheils. Sie rührt von Essigsäure her. — Zu prüfen ist der Cognac auf metallische Verunreinigungen, wie z. B. auf Blei, welches durch Schwefelwasserstoffwasser leicht zu erforschen ist. — Bei weitem der grösste Theil des in Deutschland verkäuflichen Cognacs ist Kunstproduct. Obenan steht ein circa 45proc. reiner Weingeist, welcher mit Drusen- oder Weinöl aromatisirt ist. Andere Kunstproducte sind Mischungen z. B. aus 2500—3000 Th. 80—90 proc. reinem Weingeist, 1700—2000 Th. destill. Wasser, 10 Th. *Spiritus Aetheris nitrosi*, 5 Th. Gewürztinktur, 1 Th. Essigäther und 2 Th. Tannin, oder ein Gemisch aus 1 Th. Cognacessenz, 1000 Th. Weingeist und 500—600 Wasser. Die Cognacessenz besteht z. B. aus einem Gemisch von 15 Th. Essigäther, 12 Th. *Spiritus Aetheris nitrosi* und 1 Th. rectificirtem Holzessig, oder aus 5 Th. Drusenöl, 4 Th. Essigäther, 1 Th. Gewürztinctur, 3 Th. Galläpfeltinctur und 100 Th. Weingeist. Durch längeres Lagern nehmen diese künstlichen Cognacs Geruch und Geschmack der echten an. Das Drusenöl gewinnt man bei der Destillation der Weinhefe.

Zur Unterscheidung eines künstlichen vom echten Cognac fehlt es noch an zuverlässigen Methoden. Man mischt 0,5 Liter mit 10,0 Gm. Aetzammon und stellt unter häufigen Umschütteln der halbgefüllten Flasche einen Tag bei Seite. Dann giebt man die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt bei einer Wasserbadwärme von 70—80° circa 20 CC. ab, welche man zu Reactionen aufbewahrt. Hierauf destillirt man den grössten Theil des Weingeistes ab und dampft den Rückstand im Wasserbade bis zur Trockne ein. Einen Theil des trocknen Rückstandes, welcher bei gutem Cognac nicht über 0,025 Gm. wiegen darf, wird auf Platinblech mit etwas Kohlenpulver bestreut und behutsam bis zum Glühen erhitzt. Findet hierbei eine Verpuffung statt, so ist der Cognac unbedingt ein

künstlich hergestellter. Das obige erste Destillat darf mit etwas Silbernitrat versetzt und schwach erwärmt nicht sofort, sondern erst nach einigen Minuten reducirend wirken. Im anderen Falle ist der Cognac verdächtig.

Arac, ein weingeistiges, 40—55 Vol. Proc. Weingeist enthaltenes Getränk von eigenthümlichem Geschmack und Geruch. Der Ostindische ist durch Gährung aus Reis und Zucker, durch Destillation der ausgegohrenen Masse und durch Versetzen des Destillats mit Kokussaft bereitet. Der Batavische enthält keinen Kokussaft. Der beste ist der Arak, welcher von Goa exportirt wird. Der ausländische und auch der bei uns käufliche Arak sind meist Kunstproducte. Die Unterscheidung der echten von der künstlichen Waare muss dem Geschmack anheimgegeben werden. Chemische Anhaltspunkte giebt es nicht. Ein guter Arak darf nicht unter 50 Vol. Proc. absolutem Weingeists enthalten, muss klar und gelblich sein und darf auf der Zunge weder einen stypischen noch brennenden Geschmack zurücklassen. Manchem Arak soll durch einen weingeistigen Auszug aus einer Holothurienart Schärfe gegeben werden. Eine Schärfe mag meist von etwas Pfeffer herrühren. Der Verdampfungsrückstand, auf die Lippe gestrichen, giebt Aufklärung darüber.

Branntweinarten besonderer Art sind Gin und Whisky in Grossbritannien durch Gährung und Destillation aus Malz und Wachholderbeeren bereitet, — Kirschwasser, durch Gährung und Destillation aus den schwarzen Kirschen mit den Kernen. Dieses ist unbedeutend blausäurehaltig, oft aber mit Kupfer verunreinigt. Hierher gehört auch der Marasrino, bereitet aus einer kleinen in Dalmatien wachsenden Kirsche, Makaschka genannt, und der — Slibowitz aus Pflaumen bereitet. — Rum oder Rhum wird durch Gährung und Destillation aus dem Zuckerrohrsaft oder dem Safte des Zuckerahorns bereitet. Er hat ein eigenthümliches Arom, enthält circa 50 Vol. Proc. absoluten Weingeist. Die beste Waare ist der Jamaica-Rum. Die allermeisten Rumsorten im inländischen Handel sind künstliche Nachahmungen. — Tafia ist ein dem Rum ähnliches aus Zuckerrohrsaft bereitetes, gewöhnlich aber reinlicher bereitetes Getränk.

Absinth ist ein 40—60 Vol. Proc. Weingeist enthaltendes Getränk, welches mehrere Proc. flüchtiger Oele, wie Wermuthöl, Zimmtöl, Anisöl, Nelkenöl, Angelicaöl enthält und gemeinlich durch Auszug frischer Spinatblätter, Eppig und Petersilie grün gefärbt ist. Da die grüne Farbe auch schon durch Kupferacetat oder durch Gutti und Indigocarmin erzeugt angetroffen ist, so hat man auf diese schädlichen Substanzen sein Augenmerk zu richten. Kupfer entdeckt man durch Schwefelwasserstoff, Gutti in dem Verdampfungsrückstande in der Weise, wie unter Gutti angegeben ist. Das Gelb kann aber auch von Curcuma oder Safran herstammen.

Liqueure, Untersuchung derselben. Liqueure nennt man 20—30 Proc. Rohrzucker und 33—40 Vol. Proc. Weingeist enthaltende Getränke, aromatisirt mit verschiedenen Gewürzauszügen, Tincturen, flüchtigen Oelen, und verschieden gefärbt. Unter den Farben der Liqueure sind auf Anilinfarbstoffe, besonders Fuchsin und Rosanilin zu achten, welche nicht

arsenhaltig sind und auch überhaupt in Menge genossen, Vergiftungssymptome veranlassen, wie Schwindel, Ohrensausen, Erbrechen, Gliederzittern. Zum Nachweise dieser Farbstoffe werden circa 15 CC. des Liqueurs in einem Porcellangefäss bis auf $^1/_2$ Volum abgedampft (um den Weingeistgehalt zu beseitigen, dann ungefähr bis auf 10 CC. mit destill. Wasser verdünnt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt, welcher jene Anilinfarben löst und, in einer Wärme von circa 130° C. abgedampft, den Farbstoff zurücklässt. Oft wird die Anwendung der Reagentien auf den unveränderten Liqueur genügen, den Farbstoff zu bestimmen. Die Nachweisung von Arsen geschieht in dem vom Weingeist befreiten Liqueur nach der *Hager*'schen Methode.

Behufs der Erkennung der einzelnen Bestandtheile reicht oft Geruch und Geschmack aus. Bei complicirt zusammengesetzten Liqueuren verdunstet man den Weingeist bei einer Temperatur von höchstens 45° C. oder man destillirt den Weingeist im *Hager*'schen Dunstsammler bei der bemerkten Temperatur ab. Der Rückstand wird nach dem Erkalten den specifischen Geruch der etwa gegenwärtigen flüchtigen Oele klarer erkennen lassen. Diese flüchtigen Oele lassen sich durch Ausschütteln mit Petroläther sammeln. Die wässrige Füssigkeit nach dem Ausschütteln mit Petroläther wird im Wasserbade soweit als möglich abgedampft, wenn es sein kann, bis zur Trockne, und dann mit absolutem Weingeist extrahirt. Der Weingeist löst nur unbedeutende Mengen Zucker, besonders aber etwa gegenwärtiges Glycerin und Harze von Zittwerwurzel, Ingwer, Aloë und anderen Stoffen. Der Verdampfungsrückstand aus dem weingeistigen Auszuge giebt eingedampft ein Material, das näher untersucht werden muss. Das Ingwerharz ist z. B. unlöslich in Natroncarbonatlösung, Aetzammon, Petroläther und Benzin, löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether. Das Harz aus rothem Sandelholz ist unlöslich in Petroläther, löslich mit orangegelber Farbe in Aether. Aloëharz ist unlöslich in Chloroform, Aether, Benzin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, löslich in Natroncarbonatlösung, Aetzammon. Je nach den Substanzen, deren Gegenwart durch Geschmack und Geruch vermuthet werden, hat man die Scheidung vermittelst der verschiedenen Lösungsmittel vorzunehmen.

Weinsaft, Most. Der Most enthält in schwankenden relativen und absoluten Mengenverhältnissen Zucker (10—30 Proc.), ferner Pektin (Pflanzengallerte), Albumin (0,2—0,8 Proc.)*), Gummi, Pflanzenleim, Extractivstoffe, Fett, Wachs, Weinsäure zum Theile an Kali gebunden, Kalktartrat, Traubensäure, Aepfelsäure (oder Citronensäure), Gerbsäure, Thonerde, Mangan, Eisen, Kalisulfat, Chlornatrium, Kalkphosphat, Magnesiaphosphat, Kieselsäure. Die Aschenmenge beträgt 25—40 Th. in 10000 Th. Most. Das Arom des Mostes ist je nach Art der Trauben dem Vaterlande und dem Boden, welcher die Trauben liefert, verschieden und eigenthümlich. Das Verhältniss zwischen Zucker und freier Säure in

*) 100 Th. Eiweiss entsprechen 15,5 Th. Stickstoff.

dem Moste ist ein sehr unbestimmtes, je nach dem Jahrgange, jedoch ist der Säuregehalt stets um so geringer, je grösser sich der Zuckergehalt erweist. Die Bestimmung des Zuckers und der freien Säure im Moste ist für den Weinerzeuger von besonderem Werthe.

Vergleichende Tabelle

der spec. Gewichte des Mostes, mit der Scala des *Oechsle*'schen Mustimeters und dem Zuckergehalte des Mostes.

Spec. Gew.	Grade der Oechsle'-schen Mostwage.	Procent-gehalt Trauben-zucker.	Spec. Gew.	Grade der Oechsle'-schen Mostwage.	Procent-gehalt Trauben-zucker.	Spec. Gew.	Grade der Oechsle'-schen Mostwage.	Procent-gehalt Trauben-zucker.
1,041	41	8,0	1,064	64	14,0	1,087	87	20,2
1,042	42	8,3	1,065	65	14,2	1,088	88	20,4
1,043	43	8,6	1,066	66	14,4	1,089	89	20,7
1,044	44	8,9	1,067	67	14,7	1,090	90	20,9
1,045	45	9,2	1,068	68	15,0	1,091	91	21,2
1,046	46	9,4	1,069	69	15,2	1,092	92	21,4
1,047	47	9,7	1,070	70	15,5	1,093	93	21,7
1,048	48	9,9	1,071	71	15,8	1,094	94	21,9
1,049	49	10,2	1,072	72	16,1	1,095	95	22,2
1,050	50	10,5	1,073	73	16,3	1,096	96	22,5
1,051	51	10,8	1,074	74	16,6	1,097	97	22,7
1,052	52	11,1	1,075	75	16,9	1,098	98	23,0
1,053	53	11,4	1,076	76	17,2	1,099	99	23,2
1,054	54	11,7	1,077	77	17,5	1,100	100	23,4
1,055	55	11,9	1,078	78	17,8	1,101	101	23,7
1,056	56	12,2	1,079	79	18,0	1,102	102	23,9
1,057	57	12,5	1,080	80	18,3	1,103	103	24,2
1,058	58	12,7	1,081	81	18,5	1,104	104	24,5
1,059	59	13,0	1,082	82	18,8	1,105	105	24,8
1,060	60	13,2	1,083	83	19,1	1,106	106	25,0
1,061	61	13,4	1,084	84	19,4	1,107	107	25,2
1,062	62	13,6	1,085	85	19,7	1,108	108	25,4
1,063	63	13,9	1,086	86	20,0	1,109	109	25,7

Bestimmung des Zuckergehalts im Most. Sie geschieht bequem mit kalischer Normalkupferlösung (siehe S. 27, Bd. I.). Den Most macht man zur Prüfung geschickt, indem man z. B. 100 Gm. (oder CC.) mit einem $1\frac{1}{2}$ fachem Vol. 90proc. Weingeist mischt, filtrirt, zur Extractdicke abdampft und den Verdampfungsrückstand bis auf 1000 Gm. (oder bis zu 1 Liter) mit destillirtem Wasser löst und verdünnt. Wäre der Most sehr zuckerreich z. B. 15procentig, was durch das spec. Gewicht erkannt wird, so ist es rathsam, ihn auf 1500—2000 Gm. (oder 1,5—2,0 Liter) zu verdünnen. Man verfährt, wie im I. Bd. S. 27 angegeben ist. Den Most aus rothen Trauben versetzt man zuvor mit Bleiessig, so lange dadurch eine Trübung, resp. Fällung hervor-

gebracht wird, verdünnt mit Weingeist, filtrirt, fällt einen Ueberschuss Blei aus dem Filtrat mit Natroncarbonat, einen Ueberschuss möglichst vermeidend, filtrirt, dampft das Filtrat zur Syrupdicke ein, oder man beseitigt besser einen Bleiüberschuss aus dem mit Weingeist verdünnten Moste durch Digestion mit Knochenkohle. Gemeiniglich geschieht die Bestimmung des Zuckers durch das specif. Gewicht und zwar mittelst der sogenannten Mostwage oder des Mustimeters, einer Art Aräometer. Der vielgebrauchte *Oechsle*'sche Mustimeter besteht aus einer silbernen oder neusilbernen Senkspindel, deren Scala die Tausendtel, Hundertel und Zehntel der spec. Gew.-Zahl angiebt; z. B. 60, also = 1,060, oder 81, also = 1,081, oder 102, also = 1,102. Bei diesem Mostmesser ist den Bestandtheilen des Mostes, welche das spec. Gew. erhöhen und nicht Zucker sind, einigermassen Rechnung getragen. Die Resultate sind keine bestimmt begrenzten, sondern immer nur annähernde, der Praxis des Weinbauers aber genügende.

Bestimmung der Säure im Moste. Der Gehalt an freier Säure im Most beträgt 0,5—1,5 Procent. Gewöhnlich ist dieser Gehalt um so geringer, je grösser der Zuckergehalt. Quantitativ waltet die Weinsäure vor. Von Citronensäure, Traubensäure, Aepfelsäure ist die eine oder die andere nur in unbedeutenden Mengen vertreten. Für die Weinfabrikation genügt es, die freie Säure stets nur als Weinsäure in Rechnung zu bringen, wozu auch die Hälfte der an Kali gebundenen Säure gehört. Der Most wird, wenn er nicht klar ist und er auch nicht gegohren hat, mit einem gleichen Vol. Wasser gemischt, einige Male aufgekocht, durch Verdünnen mit Wasser auf das Volum vor der Kochung gebracht, nach dem Erkalten filtrirt und dann 15 oder 30 CC. des verdünnten Mostes mit irgend einer alkalischen Normallösung titrirt. Sobald Sättigung eintritt, stellt sich auch eine Farbenänderung ein, gleichviel ob rother oder weisser Most vorliegt. Weissem Most setzt man zuweilen etwas Lackmustinctur zu, es ist dies aber gerade nicht nothwendig, da er immer noch Farbstoff enthält, welcher bei beginnendem Ueberschuss des zugesetzten Alkalis auffallende Nuancirung erleidet. Von dem mit einem gleichen Volum Wasser verdünnten Most würde man 15 CC. zu acidimetrischer Prüfung mit Normalkali nehmen. Die Zahl der von letzterem verwendeten CC. ist auch die Zahl des Säureprocentgehaltes. Da nun aber oft nur 0,5—1,0 CC. Normalalkali zur Sättigung hinreichen, und solche kleine Mengen in der Hand der wenig Geübten schwieriger zu bemessen sind, so ist es besser, die Probe mit $^1/_{10}$ Normalalkali und mit 15 Grm. Most, welchen man mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, vorzunehmen und das Resultat mit 2 zu dividiren. Wurden z. B. 30 Grm. des verdünnten Mostes durch 1,5 CC. Normalalkali (oder 15 CC. $^1/_{10}$ Normalalkali) gesättigt, so enthält der Most (1,5 : 2 =) 0,75 Proc. Säure (Weinsäure), im Liter also 7,5 Grm. Säure. Die Probe wird dreimal gemacht und aus den drei Resultaten das Mittel genommen.

Pasteur bestimmt die Säure acidimetrisch mit Kalkwasser, welches mit Normal-Oxalsäure oder Normal-Schwefelsäure titrirt ist. Im Winter ist

eine solche Kalklösung etwas reicher an Kalk als im Sommer. Zur Sättigung von 0,06125 Grm. Schwefelsäure, welche mit 0,075 Grm. Essigsäure, 0,09375 Grm. Weinsäure und 0,235 Grm. zweifach-weinsaurem Kali äquivalent sind, bedarf man ungefähr 27 Cubikcentimeter Kalkwasser.

Zunächst hebt man mittelst einer graduirten Pipette 10 CC. des auf seinen freien Säuregehalt zu prüfenden und filtrirten Mostes in ein mit Fuss versehenes Reagirglas, und zwar ohne Lackmuszusatz. Der wenig gefärbte, von rothen oder weissen Trauben kommende Most enthält stets Substanzen, welche in Folge der Einwirkung zugesetzten Alkalis sich färben. Man lässt nun das Kalkwasser aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette zufliessen, welche man in der linken Hand hält, während man mit der rechten Hand die zu prüfende Flüssigkeit umschüttelt, bis eine Veränderung der Farbe eintritt, oder bis zum Erscheinen einer grünlichgelben Färbung, wenn die Flüssigkeit kaum gefärbt war. In dem Augenblicke, wo die Farbenveränderung eintritt, entsteht weder ein flockiger noch ein krystallinischer Niederschlag. Man wartet eine halbe bis eine ganze Stunde. Binnen dieser Zeit wird die Flüssigkeit trübe und setzt körnige Krystalle von neutralem weinsaurem oder, jedoch seltener, von weinsaurem und äpfelsaurem Kalke ab. Es giebt diese Probe nicht weniger genaue Resultate, wenn sich auch die Flüssigkeit während des Zutröpfelns des Kalkwassers in Folge einer Ausscheidung kleiner Krystalle von Kalktartrat trübt.

Das rothe Lackmuspapier ist als Reagens zur Beobachtung der Endreaction unzuverlässig, denn dieses Papier pflegt weit früher blau zu werden und somit alkalische Reaction anzudeuten, als ein wirklicher Ueberschuss an Kalkwasser durch die Färbung der Flüssigkeit angezeigt wird. Dies kommt daher, dass äpfelsaurer und weinsaurer Kalk gleich dem essigsauren Kalke schwach alkalisch reagiren.

Muss man den Most in rohem und trübem Zustande untersuchen, so wird die Erkennung der Endreaction schwierig. In diesem Falle setzt man eine zur Sättigung nicht hinreichende Menge Kalkwasser zu, filtrirt, nimmt 10 CC. von der klaren Flüssigkeit und setzt tropfenweise Kalkwasser zu derselben, bis eine Farbenveränderung eintritt.

Beispiel: 10 CC. Zehntel-Normal-Schwefelsäure erforderten 27,5 CC. Kalkwasser, demnach entsprechen 25,5 CC. dieses Kalkwassers 0,09375 Weinsäure. Probirt man nun mit diesem Kalkwasser einen trüben Most, so glaubt man nach Zusatz von 22,8 CC. Kalkwasser einen alkalischen Zustand der Probe vorhanden. Nach dem Zusatze von 24,3 CC. tritt die Alkalinität sehr deutlich hervor. Man filtrirt und nimmt 10 CC. des Filtrates; diese erfordern den Zusatz von 8 Tropfen Kalkwasser, um eine Farbenveränderung wahrnehmen zu lassen. Nach dem Volum der Tropfen würde das Gesammtvolum der Flüssigkeit den Zusatz von 1,2 CC. Kalkwasser erfordert haben. Es erforderten also 10 CC. dieses Mostes 25,5 CC. Kalkwasser zur Sättigung; folglich enthält 1 Liter des Mostes ($0,9375 \times 100 \times 25,5 : 27,5 =$) 8,69 Grm. Weinsäure (oder freie Säure).

Arbeitet man mit filtrirtem Moste und geht mit dem Zusatze des Reagens in einem Zuge bis zum Eintritte einer Farbenveränderung vor,

so liest man das zur Sättigung von 10 CC. der zu prüfenden Flüssigkeit erforderliche Volum Kalkwasser unmittelbar von der Bürette ab. Multiplicirt man dieses Volum mit dem Bruche 9,375 : 27,5, so erhält man den Weinsäuregehalt eines Liters vom untersuchten Moste. Die Zahl 27,5 ändert sich übrigens mit dem Titre des Kalkwassers; sie repräsentirt die zur Sättigung von 0,06125 Grm. Schwefelsäurehydrat (SO^3, HO) erforderliche Anzahl von CC. Kalkwasser.

Wein, Traubenwein ist das Gährprodukt aus dem Moste (der Weintrauben). Das Nationale der Weine ist ein so sehr verschiedenes, dass zu seiner Erkennung nicht nur eine gute Zunge, sondern auch eine genaue Bekanntschaft mit Weinen überhaupt erforderlich ist. Die Chemie hat bisher keine Methoden aufgefunden, die Art des Weines zu bestimmen. Hier wäre von den Weinen nur zu erwähnen, wie man ihren Gehalt an Weingeist, Zucker, Extraktivstoff, Säure, Gerbstoff, Farbstoff bestimmt oder erkennt, dann die Methoden anzugeben, welche Aufschlüsse gewähren, ob ein Wein künstliche Zuthat erhalten hat, ob er eine Imitation des Weines ist, ob er gesundheitsschädliche Zuthaten enthält, ob er gut oder verdorben, ob er verdünnt oder concentrirt ist etc. Güte und Werth eines Weines zu bestimmen, ist nicht die Aufgabe der Chemie, sondern Sache des Weinkenners und dessen Geschmacksorganes.

Normale Bestandtheile eines Weines sind: Weingeist, Extraktivstoff, Zucker, Weinsäure, Aepfelsäure, Traubensäure, Essigsäure, Kalibitartrat, Kalibiuvat (2fach traubensaures Kali), Gerbstoff, Proteïnsubstanzen, Glycerin, Aschenbestandtheile (Kali, Kalk, Phosphorsäure), Oenanthsäure, Aethyläther und andere das Bouquet des Weines bedingende Verbindungen. *Neubauer* fand z. B. in den folgenden Aarweinen in Procenten:

	Spec. Gew.	Weingeist	Extract	Zucker	freie Säure	Weinsäure	Essigsäure	Gerbstoff	Stickstoff	Asche	PO^5	Kali
1865er Walporzheimer Berg	0,9932	11,120	2,804	0,077	0,514	0,186	0,083	0,194	0,059	0,200	0,040	0,094
1868 Clever Berg	0,9933	10,629	2,651	0,162	0,416	0,172	0,064	0,200	0,031	0,253	0,054	0,139
1868 Clever Ebene Ahrweiler	0,9953	9,499	2,715	0,056	0,529	0,189	0,067	0,200	0,027	0,261	0,065	0,131
1867 Marienthaler Berg	0,9957	7,927	2,137	0,109	0,534	0,216	0,079	0,083	0,025	0,207	0,040	0,111

Uebliche Zusätze zum Most während der Gährung oder zum Weine behufs Verbesserung und Vermehrung eines Weines sind:

1. Zucker (Chaptalisiren); 2. Zuckerlösung und Wasser (Gallisiren, Petiotisiren); 3. Glycerin (Scheelisiren); 4. gebrannter Gyps (Gypsen, um fadenziehenden Wein zu verbessern, Wein vor dem Fadenziehen zu bewahren, bei Rothwein die Farbe constant zu machen, dem Weine Wasser zu entziehen; ein solcher Wein enthält circa 0,08 Proc. Gyps, weingeistreicher weniger); 5. Marmor (zur theilweisen Entziehung der Säure); 6. Weingeist (zur Verstärkung und Conservation des Weines);

7. Traubenblüthe (zur Hebung des Bouquets); 8. Schwefeln oder Zusatz von Kalk- oder Kalibisulfit (zur Hemmung der Gährung und Verhinderung des Kahmigwerdens); 9. Gerbsäure und Leim, oder nur Hausenblase oder Gummiarabicum (behufs Klärung); 10. rothe vegetabilische Farbstoffe (zur Verbesserung der Farbe des Rothweines).

Es kommt darauf an, ob von den Zusätzen ein dem Zweck entsprechendes Verhältniss stattgefunden hat. In Folge des Gypszusatzes wird man statt Kalibitartrats Kalisulfat im Weine antreffen. Spuren Sulfat sind gewöhnlich vorhanden in Folge des Schwefelns; einige Weine enthalten von Hause aus starke Spuren Sulfat. Gummiarabicum vermehrt den Extraktivstoff, Gyps die Aschenbestandtheile. In Betreff der erwähnten Punkte kann im Allgemeinen von einer Verfälschung oder Denaturalisirung des Weines nicht die Rede sein. Als Verfälschung pflegt man das Alaunisiren, d. h. das Klären des Weines durch Alaun anzusehen. Ein alaunisirter Wein enthält viel Thonerdetartrat, welches sonst im Wein nur in Spuren vertreten ist. Die künstliche Nachfärbung der Rothweine ist eine allgemein übliche, und wenn sie nur, wie gewöhnlich, mit dem Safte saurer Kirschen, der Heidelbeeren (der Früchte von *Vaccinium Myrtillus*) oder auch mit dem Safte der Hollunderbeeren geschieht, so ist dies allerdings eine künstliche, aber doch sehr unschuldige Färbung. Das Färben mit Anilinfarbstoffen ist unbedingt als Betrug anzusehen, denn diese machen den Wein gewissermassen giftig.

Das Bouquet des Weines ist noch wenig gekannt und nur bestehend angenommen aus: Essigsäureäther, Buttersäureäther, Caprylsäureäther, Caprinsäureäther, Pelargonsäureäther, Propionsäureäther, Capronsäureäther, Weinsäureäther, Essigsäurecapryläther, Essigsäureamyläther, Buttersäurepropyläther, Butylalkohol, Capronylalkohol, Aldehyd, Acetal. Mehrere von diesen Stoffen zugleich bilden durch ihre Gegenwart in äusserst minimalen Mengen (zu $^1/_{20000}$—$^1/_{400000}$) das Weinbouquet. Ihre chemische Bestimmung ist daher fast unausführbar. Die Imitation des Weinbouquet mag häufig geschehen, jedoch nur bei einiger Ungeschicktheit des Fälschers zu erkennen sein.

Die Säuren des Weines. Die quantitativ hauptsächlichste Säure des Weines ist die Weinsäure, welche aber zuweilen in Weinen mancher Jahrgänge durch Aepfelsäure ganz oder theilweise vertreten ist. Auch Bernsteinsäure ist als Gährungsprodukt im Weine nachgewiesen, ebenso kommt zuweilen auch in manchen guten Weinen Essigsäure in kleinen untergeordneten Mengen vor. Traubensäure scheint gleichfalls zuweilen vorhanden zu sein, denn in Weinabsätzen hat man traubensaures Kali angetroffen. Schwefelsäure in kleinen Spuren und Phosphorsäure, an Basen gebunden, sind als normale Weinbestandtheile anzusehen. Phosphorsäure kommt zu 0,013—0,06 Proc. im Wein als Phosphate des Kalkes, der Magnesia und Thonerde vor.

Gläsner theilt folgende Analysen mit, die Bestandtheile nach Gewichtsprocenten bestimmt:

Name des Weines	Weingeist	Traubenzucker	freie Säure	Extrakt	Asche
65r Hochheimer	9,613	0,329	0,461	2,463	0,179
68r Laubenheimer	9,994	0,417	0,563	2,736	0,198
68r Markgräfler	8,132	0,215	0,515	1,854	0,187
68r Wachenheimer	8,200	0,491	0,558	3,801	0,192
68r Bodenheimer	10,542	0,333	0,441	1,874	0,186
65r Wachenheimer	8,984	0,294	0,529	2,150	0,202
65r Erbacher	9,927	0,510	0,515	2,628	0,190
65r Forster Traminer	9,569	0,474	0,561	2,444	0,182
65r Rüdesheimer	9,989	0,454	0,514	2,916	0,180
68r Dürkheimer	7,994	0,263	0,480	2,166	0,171
68r Hambacher	7,783	0,255	0,579	2,146	0,178
68r Niersteiner	8,981	0,252	0,479	3,120	0,184
68r Zürcher Seewein	7,094	0,089	0,650	1,693	0,162
Rother Neuenburger	9,630	0,132	0,415	2,440	0,185
65r Castel. v. Schlossberg	8,271	0,125	0,550	1,795	0,178
67r Hallauer (Canton Schaffhausen	8,700	0,104	0,381	2,505	0,274
65r Schloss Lenzburg. Riessl.	7,782	0,166	0,600	2,422	0,246
65r Jakobsberger	9,414	0,128	0,392	2,138	0,279
67r Yvorne (Waadt)	9,207	0,167	0,533	1,824	0,195
Tokayer	16,836	11,363	0,251		
Xeres	20,961	3,571	0,427		
Malaga	12,461				
Petit Medoc Bordeaux	10,543				
St. Julien	10,491				
Cantenac	9,782				
Château Larose	7,472				

Bei Bestimmung der freien Säure im Weine wird immer nur Weinsäure angenommen. Zu der freien Säure gehört auch ein entsprechender Theil des im Weine in Lösung befindlichen Weinsteines. Man versetzt ungefähr 250 Grm. oder CC. mit so viel Weingeist, dass der Weingeistgehalt bis auf 15—17 Proc. gesteigert ist, dann tropfenweise mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 3—4 Grm. des neutralen Kalitartrats und rührt eine Minute anhaltend um. Nach Verlauf von 3 Stunden hat sich aller Weinstein bei einer Temperatur von 12—15° C. abgesetzt. Der krystallinische Bodensatz wird in einem Filter gesammelt erst mit verdünntem, dann mit 90proc. Weingeist abgewaschen, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Seine Menge mit 0,4 multiplicirt ist gleich der Menge freier Weinsäure in 250 Grm. oder CC. Wein. Die Bestimmung der freien Säure kann auch volummetrisch mit Normalalkali oder Normalammon (S. 23 u. 24, Bd. I) vorgenommen werden. Zur Probe nimmt man 75 Grm. Wein, welcher, wenn er weiss ist, mit Lackmustinctur tingirt wird. Die Anzahl der CC. des Normalalkali, welche zur Sättigung verbraucht wird, giebt mit 10 dividirt den Procentgehalt freier Säure an. Bei

dunklen Rothweinen ist der Punkt der Neutralisation schwer zu bestimmen. Solche Weine verdünnt man mit Wasser und bewirkt die Neutralisation in einer flachen weissen porcellanenen Schale, in welcher sich der Farbenwechsel des Weines leichter erkennen lässt, und wendet, wenn nöthig, blaues und rothes Lackmuspapier an. Ein Gehalt an Essigsäure wird in dem Destillate aus dem Wein acidimetrisch bestimmt.

Die Bestimmung sowohl des Weinsteins als auch der freien Säure führen *Berthelot* und *Fleurier* auf folgende praktische Weise aus. — Wägung des Weinsteins. 10 CC. des Weines werden in einem Kolben mit 50 CC. eines Gemisches aus gleichen Volumen Weingeist und Aether versetzt und 24 Stunden bei Seite gestellt. Der Weinstein hat sich nach dieser Zeit theils als Bodensatz, theils in kleinen Krystallkrusten an der inneren Kolbenwandung abgesondert. Die Flüssigkeit enthält die freien Säuren und annähernd 0,002 Grm. Weinstein in Lösung, welche letztere Menge der dann gefundenen zugezählt werden muss. Es wird filtrirt, der Filterinhalt mit der Mischung aus Weingeist und Aether abgewaschen. Auch der im Kolben hängen gebliebene Weinstein wird mit derselben Mischung abgewaschen. Nachdem das durchrissene Filter mit seinem Inhalt in den Kolben zurückgegeben ist, giebt man circa 20 CC. dest. Wasser dazu, bringt dieses ins Kochen, um den Weinstein zu lösen, und bestimmt ihn acidimetrisch. Jeder CC. Normalalkali entspricht 0,188 Grm. Weinstein. Zur Sicherheit in der Bestimmung ist es gut, eine Zehntel-Normalalkalilösung anzuwenden. — Behufs der Wägung der freien Säure entnimmt man von 50 CC. Wein 10 CC., neutralisirt diese mit Alkali und mischt sie mit den übrigen 40 CC. Wein. $^1/_5$-Volum dieser Mischung wird mit 50 CC. einer Mischung aus gleichen Volumen Weingeist und Aether versetzt und so behandelt, wie von der Wägung des Weinsteins angegeben ist. Das Mehr an Weinstein, was jetzt gesammelt wird, entspricht ungefähr der Hälfte der im Weine vorhandenen freien Säure (die andere Hälfte besteht aus Säuren, die nicht Weinsäure sind.

Aschenbestandtheile. An diesen nimmt die Phosphorsäure und die Spur Schwefelsäure Antheil. Magnesia und Thonerde sind höchstens bis zu 0,015 Proc., Kalkerde bis zu 0,3 Proc., Kali zu 0,1—0,3 Proc., Chlorkalium bis zu 0,075, Chlornatrium zu 0,04—0,1 Proc. vertreten. Asche erhielt man aus Madeira 0,255, aus Rheinwein 0,23, aus Haut-Sauterne 0,19, aus Tokayer 0,5 Proc.

Der Extraktgehalt ist bei jungen Mostweinen gewöhnlich grösser als bei alten. *Fresenius* fand in jungen Rheinweinen 4,2—10,5 Proc. Es enthielten Extrakt in Procenten:

alter Moselwein	2,2	Madeira	4,0
junger Rheinwein	2,3	Portwein	4,5
alter Rheinwein	1,5	Tokayer	9,8
Bordeaux	1,6	Griechischer Wein	4,7
Château Margaux	2,3	Aarwein	2,6
Assmannshäuser	2,6	Markobrunner	5,4

Das durch Abdampfen im Glycerinbade bei höchstens 110° gewonnene Extrakt aus dem Weine enthält die Aschenbestandtheile, Zucker, Glycerin,



Weinsäure, Weinstein. Diese Gesammtextraktmenge fluctuirt bei alten Weinen zwischen 3—6 Proc., bei jungen Weinen bis selbst zu 15 Proc. Aus weingeistarmen Weinen enthält das Extrakt gewöhnlich weniger, aus weingeistreichen mehr Traubenzucker. Rheinweinextrakt enthält bis zu $^6/_7$ Zucker.

Die Bestimmung des Zuckers im Weine geschieht auf kürzestem Wege mittelst kalischer Kupferlösung (Seite 27, Bd. I), wobei zwar auch andere Weinbestandtheile auf Kupferoxyd reducirend wirken, aber doch in so unbedeutender Menge, dass dieser kleine Fehler der Beachtung nicht werth ist. Mehr Zeit erfordert die Umsetzung des Zuckers in Weingeist durch Gährung und die Bestimmung des Weingeistes. 59 Th. wasserfreien Weingeistes entsprechen 100 Th. Traubenzucker.

Nach *Stahlschmidt* erhitzt man 20 CC. Wein zum Kochen und übersättigt ihn hierauf mit Barytwasser. Dann leitet man Kohlensäure hinein zur Abstumpfung überschüssigen Baryts, kocht bis zur Austreibung freier Kohlensäure, versetzt mit Knochenkohle, kocht noch zwei Minuten und filtrirt, wobei man die Kohle durch zweimaliges Kochen mit Wasser auswäscht. Das Filtrat wird durch Abdampfen auf ein geringeres Volum gebracht, kochend gemacht und nun mit Ferridcyankaliumlösung in geringem Ueberschuss versetzt, d. h. bis es grüngelb geworden ist. Man versetzt nun mit 10—15 Tropfen Barytwasser und titrirt den Ueberschuss des Ferridcyankaliums mit einer Zuckerlösung von bekanntem Gehalt zurück. Pikrinsäurelösung, welche mit alkalischer Traubenzuckerlösung eine blutrothe Farbenreaction giebt, dient als Indicator. Den Titre der Ferridcyankaliumlösung nimmt man in der Weise, dass man die Lösung einer bestimmten Menge des Salzes mit einem Ueberschuss Traubenzucker versetzt, zum Kochen erhitzt und dann Barytwasser bis zur Farblosigkeit zufliessen lässt. Hieraus entnimmt man das Verhältniss des Barytwassers zum Ferridcyankalium und berechnet die Gewichtsmenge des letzteren für ein bestimmtes Volum des ersteren. Ein kleiner Ueberschuss Barytwasser ist zweckmässig, man muss dann aber filtriren. Dann löst man 1,0 Grm. Traubenzucker in 100 CC. Wasser, nimmt 10 CC. davon, verdünnt diese mit Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt nun so lange von der Ferridcyankaliumlösung hinzu, bis einige Tropfen derselben die Zuckerlösung bleibend grüngelb färben. Damit erfährt man die Anzahl CC. der Ferridcyankaliumlösung für 0,1 Grm. Zucker und auch die Zuckermenge, welche von 1 CC. der Lösung angezeigt wird.

Der Glyceringehalt des Weines ist in den Südweinen am grössten, bis zu 2,0 Proc. Im Allgemeinen hält er sich zwischen 0,1—0,5 Proc. Behufs Wägung des Glycerins wird das Weinextrakt mit einigen Tropfen Wasser und überschüssigem Natronbicarbonat gemischt, eingetrocknet und zerrieben, mit einem Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen wasserfreiem Weingeist und Chloroform extrahirt und der Auszug im Wasserbade abgedampft. Der Rückstand mit 0,95 multiplicirt entspricht dem wirklichen Glyceringehalt.

Der Weingeistgehalt ist verschieden gross. Bei Südweinen ist er am grössten. Man findet z. B. im

Madeira	17—19	Gew.-Proc.	Sauterne	12—15	Gew.-Proc.
Teneriffa	16—19	-	Burgunder	8—12	-
Portwein	18—22	-	Pfälzer	8—11	-
Malaga	12—17	-	Bordeaux	9—12	-
Tokayer	11—18	-	Rheinwein	8—10	-
Lunel	9—13	-	Moselwein	7—10	-
Ungarwein	9—12	-	Franz. Rothwein	7—11	-

Ueber die Bestimmung des Weingeistes finden sich S. 290 u. f. die nöthigen Angaben.

Der Gehalt an Gerbstoff oder Gerbsäure im Wein ist an und für sich gering (0,005—0,0 5Proc.); er fehlt in weissen Weinen gewöhnlich ganz. Er nimmt seinen Ursprung aus den Traubenkernen und Schalen, mit welchen der gährende Most in Berührung war, denn der Most an und für sich enthält keinen Gerbstoff. Man erkennt ihn an der blauschwarzen Farbe, welche durch verdünnte Eisenchloridlösung in dem mit Ammon neutral gemachten Wein entsteht. Quantitativ bestimmt man ihn in der Weise, dass man mindestens 500 CC. Wein im Wasserbade zur dünnen Syrupdicke abdampft und den Rückstand mit einem Vielfachen eines Gemisches aus gleichen Volumen Weingeist und Aether ausschüttelt, das Filtrat zur Trockne abdunstet und den Rückstand nach einer der S. 113 u. f. erwähnten Methoden auf seinen Gerbstoff prüft.

Der Farbstoff der Rothweine (Oenocyanin) entstammt den blaugefärbten Weinhülsen. Er ist von blauschwarzer Farbe, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, aber in Weingeist bei Gegenwart von Weinsäure, Essigsäure löslich. Säuren verändern ihn in Roth, Alkalien in Blau oder Blauviolett. Ein Ueberschuss Aetzalkali zerstört ihn gänzlich. Aetzammon färbt ihn erst grün und macht ihn dann braun. Ausser diesem Farbstoffe findet man in den Weinen, besonders allein in den Sectweinen vertreten, noch einen braunen, Apothema genannt, wahrscheinlich entstanden aus der Oxydation einiger Extraktivstoffe und dem Gerbstoff. Dieser Farbstoff gehört also den Huminkörpern an. Die gelbe Farbe der Weissweine wird durch eine freiwillige Oxydation des Extraktivstoffes bedingt. Bei den petiotisirten Weinen ist die rothe Farbe besonders intensiv. Man scheidet den rothen Farbstoff in der Weise ab, indem man den Wein mit Natronbicarbonat genau neutralisirt, dann mit Bleiacetatlösung und etwas Bleiessig versetzt, den Niederschlag absetzen lässt, mit Wasser auswäscht und dann in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt. Das Schwefelblei enthält den Farbstoff. Man filtrirt, wäscht das Schwefelblei zuerst mit kochendem Wasser ab, dann mit verdünnter Essigsäure, welche den Farbstoff löst. Beim Verdampfen der essigsauren Lösung, welche roth ist, bleibt der Farbstoff als Rückstand.

Das künstliche Färben der Rothweine, welche manche Weintrinker nicht roth genug bekommen können, ist gang und gebe, und wenn man dazu unschuldige Farbstoffe, z. B. Kirschsaft, die aus Heidelbeersaft und etwas Alaun bereitete Tinktur oder Stockrosenblüthentinktur anwendet, so kann von einer Fälschung des Weines nicht wohl die Rede sein. Es ist eben nicht selten, dass der mit den Weinbeerhülsen gährende Most einen unge-

nügend rothgefärbten Wein giebt, und der Weinfabrikant ist in die Nothwendigkeit versetzt, um sich den Absatz zu sichern, den Wein intensiver zu färben. Den Geschmack unangenehm verändern Weinauszüge aus Campecheholz oder aus Brasilienholz.

Ein sicheres Reagens zur Erkennung der natürlichen Farbe des Rothweines, welche bei der Gährung und Lagerung mannigfache Veränderungen erleidet, ist nicht bekannt. Die Reagentien, welche man angegeben hat, bieten in ihren Resultaten eine Wahrscheinlichkeit, nicht aber eine völlige Sicherheit.

Zur Erkennung der Farbe aus Campeche- oder Brasilienholz soll man nach *Romei* und *Sestini* den Wein einer Dialyse unterwerfen, wo die Flüssigkeit im Exarysator (äussere Flüssigkeit) bei echtem Rothwein eine rosenrothe, bei einem mit jenen Hölzern gefärbten Wein aber eine gelbe Farbe annimmt. Mit Campecheholz gefärbter Rothwein färbt ein eingetauchtes Fliesspapier, welches mit Kupferacetatlösung getränkt ist, beim Abtrocknen violettblau, echter Rothwein nur rosagrau.

Nach *Hirsel's* Angabe soll man den Wein in einem Porcellanschälchen im Wasserbade ohne Umrühren verdampfen. Echter Rothwein hinterlässt braune, gefärbter Wein hellrothe Ringe an der Wandung des Schälchens.

Nach *R. Boettger* soll man in den Rothwein einen gebleichten und gut gereinigten Meerschwamm legen. Das in letzterem befindliche Spongin soll sich leicht mit fremden Farbstoffen verbinden, nicht aber mit dem natürlichen Farbstoffe des Rothweines. Nach *Facen* soll man 50,0 Grm. Wein auf eben so viel Pulver von Mangansuperoxyd giessen, öfters umschütteln und dann filtriren. Ist das Filtrat klar und hell, so soll der Wein natürlich gefärbt, im andern Falle aber mehr oder weniger dunkel gefärbt sein. Diese Prüfung erwies sich als eine richtige, insoweit der Rothwein besonders dazu aus einem Berliner Garten entnommenen Trauben bereitet war.

Die Reactionen, welche *Orfila* angiebt, sind folgende:

	Alaunlösung	Zinnoxydulnitrat	Zinnchlorid
Bordeaux	dunkelbronzefarben	schmutzigblau	dunkelblau
Burgunder	do.	do.	dunkelgrüngrau
Wein mit Heidelbeeren	dunkelolivengrün	grau	grün
„ „ Cornelkirschen	dunkelgrün	do.	graubraun
„ „ Attichbeeren	hellolivengrün	graugrün	flaschengrün
„ „ Campecheholz	dunkel u. Niederschlag	violett	dunkelbraun
„ „ Fernambuk	violettroth	do.	dunkelbraunroth
„ „ Lackmus	blauroth	hellblau	dunkelbraun.

Chevalier giebt folgende Farbenreaction durch Aetzkalilauge erzeugt an.

Rothwein	gelbbraun, graubraun.	Maulbeeren	violett,
Attichbeeren	violett.	Campecheholz	rothviolett.

Ammon als Tartrat ist in jedem Weine, wenn auch nur in kleinen, unbedeutenden Mengen anzutreffen. — An Gasarten finden sich in Weinen Stickstoff und Kohlensäure.

Kranke Weine. In den zu sauren Weinen findet man *Mycoderma Aceti* als Ursache einer übermässigen Essigsäurebildung. Beträgt der Essig-

säuregehalt mehr als 0,2 Proc., so gehört der Wein auch zu den kranken sauren Weinen. Die Bestimmung der Essigsäure geschieht nach den S. 105, Bd. II, gemachten Angaben. — Bittere Weine verdanken ihre Bitterkeit einer Alge, welche aus knotigen, verästelten, krummen, bis zu 0,002 Millim. dicken Fäden besteht und in deren Gesellschaft kleine kuglige Körperchen. Es kann bei Prüfung solcher bitteren Weine die Frage zu beantworten sein, ob nicht die Bitterkeit durch bittere Farbstoffe oder andere Zusätze hervorgerufen ist. — Umgeschlagene Weine sind trübe. Die Trübung wird durch die Gegenwart thätiger Hefentheile bewirkt. — Fadenziehende Weine, lange Weine sind Folge der Bildung eines besonderen Ferments, welches aus zu Schnüren aneinandergereihten Kügelchen von circa 0,001 Millim. Durchmesser besteht.

Verfälschungen des Weines. Der auf chemischem und physikalischem, aber auch verschiedenen Wegen gewonnene Wein ist ein Kunstprodukt und er selbst unendlich verschieden nach Geschmack, Geruch, Farbe und Gehalt. Daher wird es stets eine schwierige Aufgabe bleiben, zu entscheiden, wo ein unverfälschter Wein aufhört und eine Verfälschung ihren Anfang nimmt. Die oben S. 309 bemerkten Zusätze zum Wein, um ihn zu verbessern, um ihn dem Auge und dem Geschmackssinn angenehm zu machen, sind keine Verfälschungen, wenn sie ein gewisses Maass nicht überschreiten. Diese und andere Zusätze werden nur dann zur Verfälschung, wenn sie an und für sich der Gesundheit schaden können, oder wenn sie in einem so grossen Maasse gemacht sind, dass sie den Charakter des Weines im Allgemeinen verdecken. Nicht zu übersehen ist, dass ein petiotisirter oder ein gallisirter Wein eine weit schönere und bessere Marke zeigt, als der erste Wein aus dem Moste derselben Traube.

Bei der Untersuchung eines Weines bestimmt man zunächst Weingeistgehalt, Zuckergehalt, Glyceringehalt, freie Säure, Weinsteingehalt, Extraktgehalt, endlich den Gehalt an Aschenbestandtheilen. Aus dem Verhältniss dieser Bestandtheile ergiebt sich dann, ob irgendwo ein Uebermass vorhanden ist.

Nach dieser Untersuchung liegt es nahe, einen Gehalt schädlicher Metalle aufzusuchen, und zwar wird der Wein mit etwas Natronacetatlösung versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt und bei Seite gestellt. Der Niederschlag wird gesammelt und auf seine Bestandtheile näher untersucht. Er kann Blei, Kupfer, Zinn, Zink enthalten. Durch Bleioxyd entzog man noch vor 60 Jahren hin und wieder dem Weine freie Säure. Kupfer, Zinn, Zink können von Gefässen aus diesen Metallen herstammen, worin man Wein aufbewahrte. Eisenoxydul, Manganoxydul, Thonerde sind in Spuren im Wein enthalten. Die Thonerde kann in Form von Alaun durch Versetzen des Weines mit Alaun oder einem alaunhaltigen Farbstoff im schädlichen Uebermaasse vorhanden sein. Man findet die Thonerde in der Asche des Weines oder man fällt 100 CC. des kalten Weines mit Bleiacetatlösung, wodurch Schwefelsäure, der grösste Theil Phosphorsäure und Weinsäure mit Blei verbunden niederfallen. In die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit leitet man behufs Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleies Schwefelwasserstoff, filtrirt, kocht das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffgases auf und fällt die Thonerde durch Aetzammon.

Weit einfacher und sicherer operirt man, wenn man die Aschentheile von 100 CC. oder Grm. eines Weines mit einigen Tropfen Salpetersäure anfeuchtet, eintrocknet, nur schwach glüht, dann mit einem Ueberschuss dünner reiner Aetzkalilauge mehrere Stunden digerirt, hierauf filtrirt und das Filtrat mit Chlorammonium im Ueberschuss versetzt. Thonerdehydrat fällt mit einer Spur Thonerdephosphat aus. 0,01 Proc. Thonerde und 0,05 Proc. Schwefelsäure im Weine lassen schon ein stattgehabtes Alauniren des Weines stark vermuthen. In einigen Weingegenden soll man den Wein behufs der Verbesserung mit 0,2—0,3 Proc. Schwefelsäure versetzen. Man soll zur Entdeckung dieses Zusatzes einen weissen Papierstreifen in den Wein halb eintauchen und im Wasserbade trocknen, wo dann der eingetaucht gewesene Theil des Papiers eine Bräunung oder theilweise Verkohlung erfährt. Diese Probe wird nur dann gelingen, wenn der Schwefelsäurezusatz nicht unter 0,2 Proc. beträgt. Weiteren Aufschluss giebt Barytsalz in dem mit Salpetersäure und Wasser verdünnten Weine. Die Gegenwart freier Schwefelsäure würde sich übrigens in derselben Weise wie im Essig (S. 108) nach *Runge's* Verfahren am sichersten erkennen lassen. Schwefelsäure in grösseren Mengen als 0,02 Proc. können in Folge starken Schwefelns oder durch Zusatz von Schwefligsäure (die Gährung zu unterbrechen) vorhanden sein. Uebersteigt ihre Menge nicht 0,04 Proc., so ist sie nicht als Fälschung zu betrachten. Schwefelsäure kann endlich in Folge des Gypsens des Weines in grösserer Menge angetroffen werden, es wären dann auch 0,04 Proc. der Beanstandung nicht werth.

Ein übermässiger Zusatz von Schwefligsäure ist gesundheitsschädlich. Der Nachweis der Schwefligsäure oder eines Sulfits, welche in einem trinkbaren Weine nicht vorhanden sein dürfen, geschieht in der Weise, dass man den Wein auf ein halbes Volum eindampft (behufs Beseitigung des Weingeistes), dann mit verdünnter Schwefelsäure verdünnt, mit einem Stück reinem Zink versetzt und das entwickelte Gas auf Papierstreifen, von welchen der eine mit Bleiacetat, der andere mit Silbernitrat befeuchtet sind, leitet. Das Verfahren ist Bd. I, S. 492 und 509 angegeben, nur wolle man den Process in einem langen Probircylinder, den man schräg stellt, vor sich gehen lassen.

Eine Prüfung auf A r s e n ist mit der vorstehenden Probe alsbald zu verbinden. Arsenigsäure kommt dadurch in den Wein, dass man zum Schwefeln einen arsenhaltigen Schwefel verwendet. Da man die Weinflaschen häufig mit Bleischrot zu reinigen pflegt und einige Bleikügelchen oft am Boden der Flaschen sich einklemmen, so kann der in solchen Flaschen aufbewahrte Wein b l e i- und a r s e n h a l t i g werden.

Eine stattgefundene Entsäuerung des Weines durch M a r m o r verräth sich durch einen starken Kalkerdegehalt. Oxalsäure trübt guten Wein wenig, den durch Marmor entsäuerten aber stark. Die Asche wird dann auch mehr denn 0,4 Proc. betragen.

Die Entscheidung, ob der Wein nicht aus Weinmost, etwa aus einem Gemisch von Wasser und Zucker oder Rosinen, oder aus anderen Fruchtsäften bereitet und er als eine Imitation zu erachten sei, wird auf chemischem Wege, wofern die Imitation mit einiger Geschicklichkeit geschah, nicht gewonnen werden. Hier müssen sich Zunge des Weinkenners und

analytisches Resultat gegenseitig berathen. — Dem Apfelwein fehlt z. B. der Weinstein, es kann aber dieser in entsprechender Menge zugesetzt sein. Apfelwein enthält auch grössere Mengen Gerbstoff, es giebt aber auch Weine, welche an Gerbstoff nicht arm sind. Zur Erkennung eines fremden Fruchtweines soll man eine genügende Menge des fraglichen Weines im Wasserbade eindampfen und den Extraktrückstand im Oelbade bis auf 200° erwärmen. Bei dieser Temperatur entwickelt sich der specifische Geruch der Frucht, aus welcher der Wein bereitet war. — Auf Weinsteinmangel in Obstweinen gründet sich folgende Prüfung von *Moraweck*: Der von 250 Grm. Wein durch Abdampfen im Wasserbade erhaltene Rückstand wird zuerst mit Weingeist von 75 Proc. ausgewaschen, bis derselbe nichts mehr aufnimmt und ungefärbt wieder abläuft. Hierauf wird er mit 12 Grm. destillirtem Wasser übergossen, nach mehrmaligem Umschütteln das Ganze auf ein vorher nass gemachtes Filter gebracht, und nun in die durchgelaufene Flüssigkeit, die aber durchaus klar sein muss, einige Tropfen Platinchloridlösung gebracht. Ist Obstwein vorhanden, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag von gelbem Chlorplatinkalium. Ist hingegen keiner zugegen, so bleibt die Flüssigkeit klar oder wenn sich ein geringer Niederschlag zeigt, so löst er sich von selbst in der Flüssigkeit wieder auf. Aus dem Rückstande von Traubenwein nämlich werden durch den Weingeist — bis auf Kalisulfat und den Weinstein — die etwa noch ausserdem vorhandenen alkalischen Salze fortgeschafft, und somit auch die Bedingungen zur Entstehung eines Niederschlags mittelst des Chlorplatins gegeben, denn in der Auflösung des Weinsteins wird durch dieselbe kein Niederschlag erzeugt, und das schwefelsaure Kali ist jedesmal in so geringer Menge vorhanden, dass auch hievon kein solcher entstehen kann. Der Verdampfungsrückstand eines Obstweins hingegen oder eines damit versetzten Traubenweins hält selbst nach dem besten Auswaschen mit Weingeist immer eine solche Menge leicht zersetzbarer kalischer Verbindungen zurück, dass in der wässrigen Auflösung desselben, selbst bei einem geringen Obstweingehalte, dennoch eine sehr in die Sinne fallende Reaction von Seiten der Chlorplatinsolution stattfindet.

Bier, das bekannte Gährungsprodukt aus Stärkemehl enthaltenden Stoffen, besonders aus dem Getreidemalz, zeigt je nach Art und Menge des Getreidemalzes, welches zu seiner Darstellung verwendet wird, eine Verschiedenheit. Stark gedörrtes Malz giebt ein braunes, schwach gedörrtes ein gelbes oder bräunliches Bier (Braunbier, Weissbier). Trockne Biere sind weingeistreich, substanziöse extraktreich. Je nach Art der Gährung, je nachdem diese schnell oder langsam verläuft, unterscheidet man obergähriges und untergähriges Bier. Je nachdem Bier früher oder später trinkbar wird, unterscheidet man Winterbier oder Schenkbier, Sommerbier oder Lagerbier.

Das Bier enthält die Bestandtheile derjenigen Substanzen, welche zu seiner Darstellung Verwendung fanden und die sich in Folge der Gährung aus diesen Bestandtheilen durch Umsetzung gebildet haben. Bierbestandtheile sind: Stärkezucker (Glykose), Dextrin, Eiweisssubstanzen

(Proteïnsubstanzen), Weingeist, Kohlensäure, dann kleinere Mengen Glycerin, Bernsteinsäure, Phosphate der Alkalien und alkalischen Erden, extractive Stoffe aus dem Malz und Hopfen, Hopfenbitter, Hopfenöl, ferner Bestandtheile von Zusätzen, welche behufs Mundigmachung des Bieres geschehen und von den Brauern als eigenes Geheimniss bewahrt werden.

Unter Gehalt eines Bieres versteht man den Gehalt an Weingeist, Extrakt und auch gewöhnlich an Kohlensäure. Das Extrakt umfasst alle Bestandtheile des Bieres, welche bei der Siedetemperatur des Wassers nicht flüchtig sind, wie Stärkezucker (Malzzucker), Dextrin (Malzgummi), Hopfenbitter, Hopfenharz, Proteïnsubstanzen, Fett, Alkali- und Kalksalze, Lactate, Phosphate, Malate etc. In Braunbieren finden sich hauptsächlich noch brenzliche Substanzen, wie Caramel, Assamar etc. In den meisten Bieren findet sich ein grösserer oder kleinerer Kochsalz- (Chlornatrium-) Zusatz. Die färbenden Bestandtheile des Bieres sind Glucinsäure, Apoglucinsäure, Caramel, Caramelen etc.

Von *Kayser* veröffentlichte Untersuchungsresultate sind in folgenden Tabellen enthalten:

	Spec. Gew. Proc.	Weingeist Proc.	Extract Proc.	Kohlensäure Proc.
Winterbiere:				
Augustinerbräu in München 1849	1,018	3,9	5,9	0,14
Leistbräu daselbst 1853	1,019	3,3	6,0	0,16
Augsburg 1854	1,013	4,0	4,5	0,18
Bayreuth 1854	1,016	2,3	5,4	0,18
Landshut 1854	1,018	3,4	5,7	0,18
Ansbach 1854	1,015	3,2	5,2	0,18
Sommerbiere:				
Münchner Hofbräu 1846	1,011	4,4	3,9	0,16
Deigelmaier 1853	1,022	3,7	6,6	0,13
Hofbräu 1852	1,018	4,3	5,1	0,18
Franziskaner Kloster 1853	1,012	5,2	5,0	0,15
10 Monate altes Doppelbier von Zacherl 1853	1,026	5,2	7,8	0,18
Salvatorbier 1853	1,034	4,6	9,5	0,13
Bockbier aus dem Maderbräu 1852	1,027	4,2	9,2	0,17
Ale von Sedelmayer 1850	1,022	7,8	8,4	0,18
Porter von Barclay & Perkins in London 1852	1,017	5,4	6,0	0,16
2jähr. schottisches Ale von W. Younger in Edinburg	1,030	8,5	10,9	0,15
Braunschweiger Mumme 1854	1,231	3,6	47,6	0,12

Payen und *Poinsot* fanden in einem guten Strassburger Biere in Proc. 4,5 Weingeist, 4,84 Extrakt, 0,08 Stickstoff (den Proteïnkörpern angehörend), 0,39 Asche. 100 Th. des trocknen Extrakts ergaben 1,69 Th. Stickstoff.

Martius erhielt aus 100 Th. Erlanger Lagerbier 0,288 Th. Asche, aus 100 Th. des Extrakts 36,98 Th. Asche:

	in 10 Th. Bierasche		in 10 Th. Gerstenasche	
Kali	3,722	Th.	1,70	Th.
Natron	0,804	-	0,59	-
Kalk	0,193	-	0,27	-
Magnesia	0,551	-	0,72	-
Eisenoxyd	Spur		0,05	-
Schwefelsäure	0,144	-	0,14	-
Phosphorsäure	3,209	-	3,003	-
Chlor	0,291	-	0,13	-
Kieselsäure	1,082	-	3,31	-

Dickson erhielt aus dem Extrakt des Porters 5,7—14,6 Proc., aus dem Extrakt des Ale 3,4—12,0 Proc. Asche, im ersteren mit 21,8—50,8 Proc. Natron und 6,9—19,7 Proc. Chlor, im letzteren mit 20,9—58,5 Proc. Natron und 4,6 Proc. Chlor. Diese Biere waren also mit Kochsalz versetzt.

A. Vogel in München fand in 1 Liter Winterbier aus dem Hofbrauhause 0,5 Gm., im Lagerbier 0,6 Gm. gebundene Phosphorsäure. Die Bestimmung derselben führte *Vogel* mit Uranlösung aus. Werden zugleich zur Bierbereitung Kartoffelstärkezucker und Glycerin angewendet, so wird dieser Phosphorsäuregehalt ein weit geringerer sein.

Der wässrige Malzauszug heisst in der Brauerei Würze. Er wird durch den Process des Einteigens oder Einmaischens dargestellt. Das Maischen besteht in dem Anfeuchten des geschrotenen Malzes erst mit wenigem, später mit mehr Wasser und bezweckt eine Extraktion des im Malze enthaltenen Zuckers und Dextrins, aber auch durch die Diastase im Malze eine Umsetzung des noch unveränderten Stärkemehls in Zucker und Dextrin. Das extrahirte Malz bildet die Treber.

Es sind in getrockneter Gerste ungefähr in Procenten enthalten: Stärkemehl 68,43, Proteïnsubstanz 16,25, Dextrin 6,63, Fett 3,08, Cellulose 7,10, Asche 3,51. — Gerstenasche enthält in 100 Theilen 17 Th. Kali, 30 Th. Phosphorsäure, 33 Th. Kieselsäure, 7 Th. Magnesia, 3 Th. Kali etc.

Die Bestandtheile des Darrmalzes und des Farbmalzes (stark gedarrten Malzes) sind nach *Mulder* in Procenten:

	Gerste	Luftmalz	Gedarrtes Malz	Treber	Farbmalz	Treber
Röstprodukte	—	—	7,8	—	14,0	—
Dextrin	5,6	8,0	6,6	—	10,2	—
Stärkemehl	67,0	58,1	58,6	16,6	47,6	5,7
Zucker	—	0,5	0,7	—	0,9	—
Cellulose	9,6	14,4	10,8	10,8	11,5	11,5
Eiweissstoffe	12,1	13,6	10,4	7,1	10,5	6,4
Fett	2,6	2,2	2,4	0,7	2,6	0,4
Asche	3,1	3,2	2,7	2,0	2,7	1,6

Balling fand in abgelagertem Darrmalz 60 Proc. wasserfreies Extrakt, 7 Proc. Wasser und 33 Proc. Treber.

Die Gährung, d. h. die Umsetzung des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure (Schaumgährung), und im zweiten Stadium die Umbildung noch vorhandener Proteïnkörper in Hefe (Hefegährung), wird durch Zusatz gleichnamiger Hefe angeregt. Man unterscheidet Oberhefe und Unter-

hefe. Oberhefe erzeugt in warmen Flüssigkeiten immer wieder Oberhefe, die Unterhefe in kalten Flüssigkeiten Unterhefe. Die Hefe wurde zusammengesetzt gefunden:

	Oberhefe		Unterhefe	
	nach *Schlossberger*	nach *Wagner*	nach *Schlossberger*	nach *Wagner*
Kohlenstoff	49,9	45,5	48,0	52,5
Wasserstoff	6,6	6,2	6,4	7,2
Stickstoff	12,2	9,4	9,8	9,7
Sauerstoff (u. S)	31,3	38,9	35,9	30,6

Diese Verschiedenheit in der elementaren Zusammensetzung tritt zurück, wenn man die Hefe mit Essigsäure extrahirt und den Auszug wieder mit Ammoncarbonat fällt. Dann ergeben sich folgende übereinstimmende Posten:

	Hefe	Blut	animal. Caseïn	Hühnerei	Gluten aus Weizen
Kohlenstoff	53,4	53,4	53,8	53,5	53,8
Wasserstoff	7,0	7,1	7,1	7,0	7,0
Stickstoff	15,8	15,6	15,5	15,5	15,6
Sauerstoff (u. S oder P)	23,8	23,9	23,5	24,0	23,6

Die Aschenbestandtheile der Hefe fand *Mitscherlich* in Procenten:

	Frische Oberhefe	Unterhefe
Kali	39,5	28,3
Natron	0,4	—
Phosphorsäure	41,8	39,5
$^2/_3$ saures Magnesiaphosphat	16,8	26,6
$^2/_3$ saures Kalkphosphat	2,3	9,7
Aschenprocente	7,7	7,5

Bull fand in 100 Asche der Hefe: Kali 35,2; Natron 0,4; Chlorkalium 0,2; Kalk 4,2; Magnesia 4,0; Eisenoxyd 0,6; Phosphorsäure 54,7; Schwefelsäure 0,1.

Obgleich die Oberhefe in Unterhefe und die Unterhefe in Oberhefe übergeführt werden kann, die Hefenpflanze also dieselbe zu sein scheint, so wirkt dennoch jedwede Hefe verschieden, denn während die Oberhefe die Entstehung der Essigsäure begünstigt, unterstützt die Unterhefe die Bildung der Milchsäure.

Die Würze enthält Stärkezucker, Dextrin, Eiweiss, Kleber, letztere beiden in geringer Menge. Sie ist um so dunkler an Farbe, je mehr stark gedörrtes Malz zur Infusion verwendet war. Die Würze wird gehopft, d. h. mit Hopfen infundirt, um dem Biere einen aromatisch-bitteren Geschmack zu ertheilen, auch wohl behufs Abscheidung von Stoffen, welche die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen. Der Hopfen, der reife weibliche Blüthenstand, oder die Fruchtzapfen von *Humulus Lupulus*, bestehend aus Deckblättchen (90 Proc.) und Hopfenmehl oder Lupulin (10 Proc.) enthält:

	Deckblätter	Lupulin	Lupulin
	nach *Wimmer*		nach *Yves*
Flüchtiges Oel	—	0,12	—
Bitteren Extraktivstoff	4,68	3,01	9,16
Harz	2,60	2,91	30,0
Gerbstoff	1,61	0,63	4,16
Gummi	5,83	1,26	—
Pflanzenfaser	63,95	8,99	38,33
In Wasser lösliches Extrakt	12,12	4,92	8,33
Wachs	—	—	10,0

Man unterscheidet einen röthlich-gelben und einen grünlich-gelben, sowie leichten und schweren Hopfen. Der leichtere, auf sandigem Boden producirt, giebt dem Bier ein feineres Arom, aber weniger Haltbarkeit, der schwerere dagegen geringeres Arom, aber mehr Haltbarkeit. Eine mehr grüne als gelbe Farbe des Hopfens deutet auf eine nicht hinreichende Reife und sein Arom ist schwach. Eine bräunliche Farbe gilt als Beweis der Ueberreife (stangenreifer Hopfen). Dunkelrothe Flecken an den Deckblättchen sind ein Zeichen nicht sorgfältiger Behandlung nach der Ernte (bodenreifer Hopfen). Ein solcher ist von sehr geringem Werth. Mit Schimmelflecken besetzter Hopfen kann gar nicht verwendet werden. Alten Hopfen unterscheidet man von neuem durch Zerreissen des Fruchtzapfens. Beim alten Hopfen fallen die Lupulinkörner leicht aus. Neuer Hopfen hat gelbe Lupulinkörnchen, alter Hopfen dunkelgelbe oder dunkelfleckige (unter dem Mikroscop zu betrachten). Eine Verfälschung des Hopfens ist das Durchstreuen mit Colophoniumpulver, gelbem Ocker. Häufig kommt ein durch Schwefeln verbesserter Hopfen in den Handel, welcher zwar nicht die guten Eigenschaften des Hopfens der jüngsten Ernte hat, aber Verwendung findet und dem Biere nichts Gesundheitsschädliches mittheilt. Zur Erkennung der stattgefundenen Schwefelung macht man einen kalten, wässrigen, filtrirten Auszug, versetzt diesen mit einem Stückchen Zink und reiner Salzsäure und lässt den entwickelten Wasserstoff auf Pergamentpapier, welches mit Bleiessig befeuchtet ist, einwirken (nach *Hager*'s Methode S. 509, Bd. I). Alter geschwefelter Hopfen enthält keine Schwefligsäure mehr, sondern Schwefelsäure, welche in dem vorhin erwähnten Auszug nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Barytnitrat leicht erkannt werden kann.

Ein Bier, das ohne fremde Zusätze rein gehopft worden ist, giebt ein Destillat von reinem unverkennbarem Hopfengeschmack und Hopfengeruch.

Chemische Methode der Bieruntersuchung. Bestimmung der Kohlensäure. Das in einer dichtverstopften tarirten Flasche enthaltene Bier erkaltet man durch Einstellen in Wasser und Eis bis auf circa + 5° C., giesst es sanft in einen Kolben, und verbindet den Kolben mittelst eines zweimal gebogenen Glasrohres mit zwei *Woulf*'schen Flaschen, welche eine dünne, ammoniakalisch gemachte Chlorbaryumlösung (bestehend aus 3 Aetzammon, 2 Chlorbaryum, 45 Wasser; ist die Mischung trübe, so ist sie

zu filtriren) enthalten. Durch allmäliges Erwärmen, zuletzt bis zum Kochen, treibt man die Kohlensäure in jene Barytlösung, wo sie als Barytcarbonat ausscheidet. Dieses wird gesammelt und gewogen. Sein Gewicht mit 0,22335 multiplicirt ergiebt das Gewicht der Kohlensäure. Die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes ist oft ganz unwesentlich, weil dieser selbst je nach der Art der Füllung des Bieres in die Gefässe relativ verschieden sein muss.

Bestimmung des Extraktgehaltes eines Bieres. Sie geschieht in ähnlicher Weise wie beim Weine. Man giebt 25 Grm. oder CC. in ein tarirtes flaches Porcellanschälchen, lässt sie im Wasserbade eindampfen und setzt sie dann dieser Wärme so lange aus, bis nach wiederholter Wägung ein constantes Gewicht gefunden wird. Die völlige Austrocknung erfordert über zwei Tage Zeit. Der Trockenrückstand ist sehr hygroskopisch und muss desshalb im Exsiccator über Chlorcalcium bewahrt werden. Eine Austrocknung über 100° würde gegenwärtiges Glycerin verflüchtigen. Wesentlich ist die Anwendung eines Schälchens mit flachem Boden als Abdampfgefäss. Will man das Extract auf Gehalt und Aschentheile oder andere Stoffe weiter prüfen, so ist es bequem, bald in drei verschiedenen Schälchen je 25 Grm. oder CC. einzudampfen.

Behufs Untersuchung des Bierextrakts nimmt man dieses mit einem doppelten Gewicht Wasser auf und behandelt es wiederholt (dreimal) je mit der 10fachen Menge kochendem absolutem Weingeist, welcher den Stärkezucker und das Glycerin löst, aber Dextrin, Eiweiss, Phosphate, Sulfate ungelöst zurücklässt. Die weingeistige Zuckerlösung wird durch Abdampfen vom Weingeist befreit, mit Wasser verdünnt und der Zucker wie beim Weine angegeben (S. 313) quantitativ bestimmt. Glycerin findet sich manchen Bieren zugesetzt, es wird daher die im Wasserbade eingetrocknete Zuckerlösung nicht trocken erscheinen. Durch Behandeln dieses Rückstandes mit einem kalten Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen absolutem Weingeist und Chloroform lässt sich das Glycerin vom Zucker trennen und bestimmen.

Das Extrakt kann ferner viel Caramel enthalten, welches man als Zuckertinctur behufs Färbung dem Biere zusetzt. In diesem Falle wird der mit 30proc. Weingeist bewirkte Auszug aus dem Extrakt nicht ermangeln, mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen starken Niederschlag von brauner Farbe zu geben. Andererseits macht sich Caramel durch seinen bitteren brenzlichen Geschmack und Geruch kenntlich. In sehr geringer Menge vorhandenes Caramel kann auch der Anwendung von Farbmalz beim Brauen seinen Ursprung verdanken.

Die Asche wird aus einer gewissen Extraktmenge durch anhaltendes Glühen an der Luft im Platintiegel gewonnen. Die Untersuchung geschieht nach den Bd. I, S. 6 u. f. gemachten analytischen Regeln, theils um gesundheitsschädliche Metalle aufzusuchen, oder die in Form fixer Salze dem Biere gemachten Zusätze oder auch Stoffe aufzufinden, welche auf die Anwendung gewisser Malzsurrogate schliessen lassen. Ein stärkerer Gehalt der Asche an Chlornatrium ist nicht selten, da die Brauer durch Zusatz von Kochsalz das Bier schmackhafter machen. Ein ziemlicher Gehalt von Kalkerde und Schwefelsäure lässt auf die Anwendung von Stärkezucker

als Malzsurrogat oder von saurem Kalksulfit als Conservationsmittel schliessen, ein starker Schwefelsäuregehalt auf einen Zusatz von Schwefligsäure als gährungswidriges Mittel. Ein starker Kalkcarbonat- oder Kalkphosphat- oder Natroncarbonat- oder Kalicarbonatgehalt giebt der Annahme Raum, dass eine Entsäuerung des Bieres mit Marmor oder gebrannten Knochen oder Soda oder Pottasche stattgefunden hat. Ein Gehalt von 0,75 Alkalicarbonat im Liter kann als höchste Menge angesehen werden, welche ein normales Bier enthält.

Die Bestimmung des Weingeistgehaltes des Bieres geschieht in gleicher Weise wie vom Weine resp. von weingeistigen Flüssigkeiten (Bd. II, S. 290) angegeben ist. Ist man nicht mit dem *Geissler*'schen Vaporimeter versehen, so giebt bei vorsichtiger Arbeit die Bestimmung durch Destillation sichere Resultate.

Die qualitative und quantitative Bestimmung der freien, nicht flüchtigen Säure in einem Biere wird mitunter gefordert. Das Berliner Weissbier enthält sogar eine nicht unbeträchtliche Menge freier Weinsäure. Zur Bestimmung dieser letzteren wird das Bier auf ein halbes Volum eingedampft, mit einem doppelten Volum Weingeist gemischt, filtrirt und das Filtrat mit Kaliacetatlösung versetzt. Vergl. unter Weinsäure. Andere freie Säuren können ausser Kohlensäure sowohl Essigsäure wie Milchsäure sein. Ueber die Bestimmung derselben vergl. man S. 105 und 123.

Kleber, Gluten, findet sich oft in schlechten oder unvollkommen vergohrenen Bieren, besonders in solchen, welche Essigsäure enthalten. Beim Kochen und Abdampfen des Bieres setzt sich dann der Kleber in Flocken an die Gefässwandung an. Diese Prüfung verbindet sich von selbst mit der Prüfung auf den Weingeistgehalt.

Zusätze zum Biere, um seinen Geschmack zu heben oder zu verbessern, geschehen in den meisten Brauereien. Unschuldige Zusätze sind: Anis, Fenchel, Zimmt, Coriander, Kümmel, Wachholderbeeren, Salz; für Bitterbiere als theilweiser Ersatz des Hopfens Bitterklee, Kardobenedictenkraut, Quassia, Enzian. Die aromatischen Zusätze lassen sich meist durch den Geschmack und Geruch erkennen. Sind sie nur in sehr kleinen Quantitäten zugesetzt, so muss man z. B. von 1 Liter Bier ein Destillat von circa 200 Grm. sammeln und aus dem Geruch und Geschmack desselben jene Zusätze erforschen. Als giftige Zusätze sind Kockelskörner (vergl. dieselben) und Strychnossamen (Krähenaugen) zu betrachten. Wie man beide Stoffe nachweist, ist zwar schon S. 201 und 282, 283 näher beschrieben, es dürfte jedoch die Anwendung dieser Stoffe kaum stattfinden. Allerdings werden in England nach *F. van Pelt* jährlich 408,600,000 Liter Bier consumirt, und man hat, obwohl ohne den Beweis führen zu können, angenommen, dass die dortigen Bierbrauer theilweise Kockelskörner anstatt des Hopfens anwenden, eine Ansicht, die durch den sicheren Nachweis, dass jährlich 20000 Kilogr. Kockelskörner (zur Verfälschung von 12,000 Tonnen Bier ausreichend) in England importirt werden, einigermaassen an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Nach einer Mittheilung *Dragendorff*'s, ehemaligen Polizeichemikers in St. Petersburg, gegenwärtig in Dorpat, eines gewiss zuverlässigen Gewährsmannes, sollen auch in Russland

sehr grosse Mengen Pikrotoxin zur Bierverfälschung dienen und Jahr aus Jahr ein Bierniederlagen aus diesem Grunde von der Regierung mit Beschlag belegt werden. Der Pikrotoxingehalt der englischen Biere (London-Porter, Brown-Stout u. s. w.) wird durchaus genügen, die sich nach dem Genusse derselben einstellenden Kopfschmerzen, Aufregung und andere Beschwerden zu erklären. Es soll nach *Schubert* das baierische Bier gar nicht selten (?) durch Kockelskörner verfälscht angetroffen werden.

Das Hopfenbitter lässt sich (sowie auch Pikrotoxin) durch Ausschütteln des durch Eindampfen concentrirten Bieres mit Aether ausziehen, nicht aber andere Bitterstoffe wie Salicin, Quassiin, Cnicin, Menyanthin (Glykosid im Bitterklee), welche Stoffe in Aether unlöslich sind (Quassiin und Cnicin lösen sich schwer und sehr wenig in Aether). Wird Bier im Wasserbade auf ein Drittel Volum eingeengt und noch warm mit einem Ueberschuss Kochsalz versetzt, so tritt der eigenthümliche Geruch des Hopfens oder der verwendeten Hopfensurrogate sehr bemerkbar hervor. Nach *Levin Enders* werden die Bitterstoffe aus dem Bierextrakt mittelst Weingeists extrahirt und ihre wässrig-weingeistige Lösung (A) mit Bleiessig versetzt. Der Niederschlag (B) enthält Lupulin nebst Hopfenharz; er wird in Wasser zertheilt, mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt, das Filtrat zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Chloroform gelöst, diese Lösung mit vielem Wasser übergossen bis zur gänzlichen Verflüchtigung des Chloroforms erwärmt, nun das Wasser vom abgeschiedenen Hopfenharz durch Filtration getrennt und im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das hierbei als Rückstand gewonnene Hopfenbitter schmeckt bitter, reagirt in wässriger Lösung sauer und ist in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol löslich. Seine wässrig-weingeistige Lösung wird durch Bleiessig gefällt, aber nicht durch Gerbsäure, und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel. Das Filtrat, welches man nach der Fällung des Hopfenbitters mit Bleiessig (vom Niederschlage B) sammelt, wird durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei, durch Abdampfen vom Weingeist befreit und mit Gerbsäurelösung versetzt. Ein hierdurch entstehender Niederschlag (C) enthält irgend Bitterstoffe, wie Absinthiin, Menyanthin, Quassiin. Man sammelt ihn, bringt ihn mit überschüssigem Bleiweiss gemischt zur Trockne, kocht ihn dann mit Weingeist aus, trocknet den weingeistigen Auszug ein, und schüttelt diesen letzteren Rückstand fein zerrieben mit Aether. Die auf diese Weise gewonnene Aetherlösung (E) wird wiederum zur Trockne abgedunstet. Der Rückstand aus dieser Lösung ist Absinthiin, wenn er in Weingeist oder nur in vielem Wasser löslich ist, seine wässrige Lösung durch Gerbsäure, aber nicht durch Bleiessig gefällt wird, wenn er getrocknet mit conc. Schwefelsäure angerührt und dann nach einigen Augenblicken allmälig mit wenigem Wasser gemischt sich blauviolett färbt, die wässrige Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht einen Silberspiegel ergiebt, aber kalische Kupferlösung nicht reducirt.

Was Aether aus dem Verdampfungsrückstande D nicht löst, wird von warmem Wasser und auch von Weingeist gelöst. Die mit Hilfe von wenig Weingeist bewirkte wässrige Lösung dieses Verdampfungsrückstandes D ist

neutral und enthält Menyanthin oder Quassiin; giebt sie mit Gerbsäure eine Fällung, nicht aber mit Bleiessig, und mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt einen Silberspiegel, so enthält sie Menyanthin, giebt sie jedoch keinen Silberspiegel, so enthält sie nur Quassiin.

Menyanthin, der Bitterstoff des Bitterklees (*Menyanthes trifoliata L.*), bildet eine amorphe gelbliche Substanz von Consistenz des Terpentins, welche sich jedoch über Schwefelsäure vollständig austrocknen lässt, ist neutral, von rein bitterem Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter, leicht in Weingeist, nicht in Aether, Chloroform etc. löslich. Die gesättigte Lösung mit kochendem Wasser trübt sich milchig beim Erkalten. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner, beim Stehen violettroth werdender Farbe, und beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheiden sich graue Flocken ab. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Quassiin, der Bitterstoff des Quassienholzes, bildet rein farblose säulenförmige Krystallchen von stark bitterem Geschmack. Es ist ungefähr in 200 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, leicht in Weingeist, sehr wenig in Aether löslich. Kalte conc. Schwefelsäure löst es fast farblos und Wasser scheint es aus dieser Lösung fast unverändert wieder abzuscheiden. Durch Gerbsäure wird es aus einer weingeistigen (?) Lösung gefällt. Es reducirt Silber in ammoniakalischer Lösung nicht. In dem Quassiaholze ist es nur zu 0,1 Proc. enthalten.

Cnicin, der Bitterstoff im Kardobenedictenkraut (*Cnicus benedictus* Gaertn.), bildet rein seidenglänzende farblose Nadeln von rein bitterem Geschmack, fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Weingeist, sehr wenig löslich in Aether. Conc. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in Violett, auf Zusatz von Ammon in Gelb übergeht. Conc. Salzsäure löst es mit grüner Farbe.

Die Gegenwart von Strychnossamenauszug im Biere oder anderer Substanzen, welche Alkaloide enthalten, findet man auf dem bekannten analytischen Wege, *R. Wagner* giebt jedoch in dieser Beziehung eine Anleitung, welche in Betreff der nicht flüchtigen Alkaloide ziemlich befriedigende Resultate giebt und als Controle einer anderen Prüfungsmethode dienen kann. Nach *Wagner* wird das Bier in einem Volum von 0,5—1,0 Liter mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser verdünnt und mit etwa 5 CC. einer Lösung von Jod in Jodkalium (12,7 Grm. Jod im Liter) versetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt, wird dieselbe von dem Absatze (dessen Bildung durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure befördert werden kann) abgegossen, der Niederschlag mit einer verdünnten Lösung des Natronhyposulfits aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Filtrat wird von Neuem durch überschüssige Jodlösung ein Niederschlag bewirkt, der durch Dekanthiren oder Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und mit einem Ueberschusse von wässriger Schwefligsäure aufgenommen wird. Die Flüssigkeit wird durch vorsichtiges Abdampfen von der Jodwasserstoffsäure und Schwefligsäure befreit und eingeengt. Sie enthält die Base als Sulfat und zwar frei von anderen or-

ganischen Stoffen, welche die Reinheit und Schärfe der Reaction beeinträchtigen könnten.

Hoffmann und *Graham* untersuchten ein Bier, welches auf 4 Liter 0,045 Grm. Strychnin enthielt. Sie macerirten und schüttelten das Bier mit 60 Grm. Thierkohle, filtrirten die Flüssigkeit ab, kochten die Kohle mit 250 CC. Weingeist aus, destillirten den Weingeist ab, nahmen den Rückstand mit Kalilauge auf und schuttelten die Flüssigkeit mit Aether aus. Mit dem Rückstand der verdünnten Aetherlösung erhielten sie die bekannten Strychninreactionen.

A. Casselmann in Petersburg machte Mittheilung von folgender durch ihn ausgeführten Untersuchung.

Die Flüssigkeit unter dem Namen Bayrischer Quass, ein dem Bier ähnliches russisches Nationalgetränk, war trübe, von hellbrauner Farbe, saurer Reaction und intensiv bitterem Geschmack.

I. Metallische Gifte waren nicht vorhanden.

II. Hinsichtlich organischer Stoffe wurde wegen des intensiv bitteren Geschmackes auf Pikrinsäure, Strychnin und Aloë untersucht und zwar auf folgende Weise:

1) Zur Prüfung auf Aloë wurde eine Quantität von circa 180 Grm. im Wasserbade zur Trockne eingedampft, dann in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, gekocht und nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt.

Bei Gegenwart von Aloë soll hierbei ein eigenthümlicher Aloë-Geruch auftreten; derselbe konnte aber nicht wahrgenommen werden. Es wurde filtrirt und das Filtrat heiss mit Bleiacetat ausgefällt, das erhaltene Filtrat mit Schwefelsäure von Blei befreit, nach der Filtration mit Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt. Durch diese Procedur wurde die Aloë zersetzt und es entstand die sogenannte Paracumarsäure, welche mit Eisenchloridlösung eine dunkel goldbraune Färbung giebt. Diese Reaction trat aber nicht ein, selbst dann nicht, nachdem der intensiv gelb gefärbte ätherische Auszug verdunstet, der Rückstand in Weingeist und siedendem Wasser gelöst und mit Thierkohle gereinigt war.

2) Ein anderer Theil des Quasses wurde mit Thierkohle einige Zeit stehen gelassen. Es trat vollständige Entfärbung ein und die Flüssigkeit verlor den bitteren Geschmack — Pikrinsäure war also nicht anwesend.

3) Die mittelst der Thierkohle geklärte Flüssigkeit wurde filtrirt und die Thierkohle auf dem Filter mehrere Male mit Wasser ausgewaschen, alsdann vom Filter genommen und einige Male mit Weingeist ausgekocht; die Weingeistauszüge, die den intensiv bitteren Geschmack angenommen hatten, wurden heiss filtrirt und dann verdunstet. Die vom Weingeistauszug übrig bleibende wässrige Lösung wurde mit etwas Kalilauge versetzt und mit Aether geschüttelt. War Strychnin vorhanden, so musste es nun im Aether gelöst sein. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein äusserst geringer Rückstand, der jedoch, mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure versetzt, die dem Strychnin eigenthümliche Reaction noch deutlich zu erkennen gab.

Diese Beispiele habe ich hier angeführt, weil sie in chemischen Jour-

nalen angegeben sind, obgleich es sicher ist, dass Strychnin als solches als Hopfensurrogat nie Anwendung gefunden hat. Die Strychnossamen sind in einem bekannten Falle als Pulver dem Biere beigemischt gefunden worden, möglicher Weise wurden sie auch irgend einmal als Hopfensurrogat verbraucht. Eher liegt es nahe, ein verdächtiges Bier auf Strychnossamen zu prüfen, als nur auf Strychnin. Man vergl. S. 200 und 201. Man hüte sich auch vor einer Verwechselung des Strychnins mit Pikrotoxin (vergl. S. 282, oben), d. h. man muss das Strychnin durch mehrere Reactionen zu bestimmen suchen. Auch die Beimischung von Pikrinsäure ist mehr eine Imagination der Chemiker. Man wird sie schwerlich je in einem Biere antreffen.

Ein mit Pikrinsäure gebittertes Bier giebt auf $^1/_3$ Volum eingeengt mit einer sauren schwefelsauren Cinchoninlösung eine starke gelbe Fällung und kennzeichnet sich auch dadurch, dass das durch Eindampfen concentrirte Bier damit digerirte weisse Wolle oder weisse Seide gelb färbt, welche Farbe durch Waschen mit reinem Wasser nicht verschwindet.

Aetherarten. Es existiren eine Unzahl Aetherverbindungen, von welchen jedoch nur eine beschränkte Zahl künstlich dargestellt und theils als Medicamente, theils als Arom der Speisen und Getränke oder zur künstlichen Darstellung von mehreren Pflanzengerüchen und Fruchtsäften Anwendung finden. Aetherverbindungen sind häufig die Träger der Gerüche von Pflanzentheilen, z. B. der Ananas, Melonen, Aepfel, Birnen, Erdbeeren. Das flüchtige Oel der *Gaultheria procumbens* besteht hauptsächlich aus Salicylsäure-Methyläther. Der Siedepunkt der Aether ist ein sehr verschiedener. Die Methyläther z. B. sieden um 63°, die Aethyläther um 44° niedriger als die entsprechenden Säurehydrate, andererseits sieden die Amyläther bei einer um 13° höheren Temperatur als die betreffenden Säurehydrate. Daher lassen sich nur einige wenige Aetherarten durch Destillation in der Wärme des Wasserbades aus Mischungen sondern. Die Aether mit hohem Siedepunkte lassen sich am sichersten durch Ausschüttelung mit reinem Schwefelkohlenstoff oder Aether aus Mischungen herausziehen. Sind diese Mischungen stark weingeisthaltig, so verdunstet man den Weingeist zuvor bei einer Wärme von höchstens 40° C. Der Schwefelkohlenstoff- oder Aetherauszug hinterlässt als Verdunstungsrückstand die Aetherart von hohem Siedepunkte. Im Allgemeinen wird man die Aetherart durch den Geruch zu erkennen suchen. Aus diesem Grunde ist die Ausschüttelung mit reinem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen, weil die völlige Abdunstung des Aethers sehr schwer hält und dem Abdunstungsrückstande der Geruch nach Aether beharrlich anzuhängen pflegt.

Ameisensäure-Aethyläther dient als Rumarom. Siedepunkt 55°. Spec. Gewicht 0,915. Löslich in 9 Th. Wasser.

Buttersäure-Aethyläther besitzt ananasartigen Geruch und dient auch als Rumarom. Siedepunkt 112°. Spec. Gewicht 0,898. Mit wenigem Amylalkohol giebt er einen Aprikosengeruch.

Essigsäure-Aethyläther (vergl. auch unter Essigäther) hat

einen besonderen erfrischenden Aethergeruch. Siedepunkt 75°. Spec. Gewicht 0,904. Er ist ein häufiger Zusatz zu Fruchtessenzen. Mit Benzoësäureäthyläther giebt er einen Kirschengeruch, mit Buttersäureäthyläther und Essigsäureamyläther einen Erdbeergeruch.

Oenanthylsäure-Aethyläther (Siedepunkt 170°) und Pelargonsäure-Aethyläther (Siedepunkt 207°. Spec. Gewicht 0,855.) liefern beide prononcirten Weingeruch.

Sebacylsäure-Aethyläther hat Melonengeruch. Siedepunkt 308°. Leichter als Wasser.

Ameisensäure-Amyläther hat angenehmen Obstgeruch. Siedepunkt 112°. Spec. Gewicht circa 0,888.

Essigsäure-Amyläther hat Birnengeruch. Siedepunkt 132°. Spec. Gewicht 0,875.

Propionsäure-Amyläther hat Ananasgeruch. Siedepunkt 155°.

Valeriansäure-Amyläther hat Aepfelgeruch. Siedepunkt 190°. Spec. Gewicht circa 0,870.

Buttersäure-Methyläther hat Reinettengeruch. Siedepunkt 95°. Spec. Gewicht 0,9.

Salicylsäure-Methyläther, Methylsalicylsäure (Hauptbestandtheil des Wintergrünöls, *Oleum aethereum Gaultheriae procumbentis*) wird auch künstlich durch Destillation von 2 Th. Salicylsäure, 2 Th. Holzgeist und 1 Th. Schwefelsäure dargestellt. Angenehm riechende und süss gewürzhaft schmeckende, farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 224°. Spec. Gewicht 1,188. Wenig in Wasser löslich. Die wässerige Lösung färbt Eisenoxydlösungen violett (Reaction der Salicylsäure).

Fast alle diese Aether äussern die notirten Gerüche erst bei einer grösseren oder geringeren Verdünnung mit Weingeist. Im reinen und concentrirten Zustande ist der Geruch oft widerlich und unangenehm. Zur näheren Bestimmung dieser Aetherarten zerlegt man sie durch 15— 20 stündige Digestion mit wässrigen Lösungen des Aetzkali's oder Aetzbaryt's, welche Basen sich mit der Säure verbinden und den bezüglichen Alkohol abscheiden.

Amylalkohol, Fuselöl, $C^{10}H^{12}O^{2}$, *Spiritus Amyli*, bildet rein eine völlig farblose ölähnliche neutrale, angezündet mit blauer Flamme brennende Flüssigkeit von scharfem Geschmack und besonderem, einigermassen unangenehmem Geruch. Spec. Gewicht 0,816. Siedepunkt 132 bis 133°. Die Dämpfe reizen stark zum Husten. Amylalkohol schwimmt wie Oel auf dem Wasser. Auf Papier macht er einen allmälig verschwindenden Fettfleck. Er ist löslich in 40 Th. Wasser und mit Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin, Petroläther, fetten und flüchtigen Oelen fast in jedem Verhältniss mischbar. Jodoform vermag er nicht zu bilden. Amylalkohol mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung. Wenn man 2 Th. des ersteren mit 3 Th. der letzteren mischt und längere Zeit bei Seite stellt, so bildet sich Amylschwefelsäure, welche sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen lässt. Setzt man der Lösung des Amylalkohols in concentrirter Schwefelsäure Kalibichromat und wenig Wasser zu,

so entwickelt sich der Geruch nach Valeraldehyd, und setzt man zu derselben Mischung in Stelle des Bichromats und Wassers einige Tropfen Natronacetatlösung, so entwickelt sich ein Birnengeruch. Die Reinheit des Amylalkohols ergiebt sich aus seinen physikalischen Eigenschaften und aus der unbedeutenden röthlichen Färbung mit concentrirter Schwefelsäure. Ein Wassergehalt wird durch eine trübe Mischung mit Petroläther oder Chloroform erkannt.

Der rohe Amylalkohol oder das Fuselöl des Handels enthält nicht nur Wasser Weingeist und Essigsäure, sondern auch höhere Alkohole, wie Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol etc. Amylalkohol, welcher zum Theil den Fuselgeruch und Fuselgeschmack des Branntweins bedingt, ist ein dem Weingeist ähnliches Gift, nur circa 15 mal stärker in seiner Wirkung. Auf die Schleimwege der Verdauungswege wirkt er irritirend bis zur Entzündung. Er wird von den Schleimhäuten des Magens resorbirt, und man findet ihn nach starken Dosen in Gehirn, Leber, Blut und Harn wieder. Er kann daraus durch Destillation aus dem Oelbade abgeschieden werden. Vergiftungen damit bei Menschen mit tödtlichem Ausgange scheinen noch nicht beobachtet zu sein.

Der Nachweis des rohen Amylalkohols im Weingeist oder im Branntwein ist durch Geruch und Geschmack nicht schwierig und nur zum Nachweis sehr kleiner Mengen dampft man den Branntwein oder den mit etwas Wasser verdünnten Weingeist bei einer Wärme von circa 50° ab und vermischt den warmen Rückstand mit etwas Aetzkalilauge, um den Fuselgeruch deutlicher hervortreten zu lassen. Nach *Goebel* soll man circa 30,0 Gm. des Weingeistes mit 10 Tropfen Aetzkalilauge bis auf circa 5 Gm. eindampfen, dann mit concentrirter Schwefelsäure vermischen und durch den Geruch prüfen.

Methylalkohol, Holzgeist, $C^2H^4O^2$, bildet in physikalischer Beziehung eine dem Weingeist (Aethylalkohol) ziemlich ähnliche Flüssigkeit von 0,800 spec. Gewicht. Geschmack und Geruch sind eigenthümlich. Der Kochpunkt liegt bei 66—67° C., weicht also bedeutend von dem des Weingeistes ab. Methylalkohol giebt kein Jodoform, Kalihypermanganatlösung zersetzt er schnell. Der qualitative Nachweis dieses Alkohols, dessen Anwendung zu medicinischen Zwecken in England bei hoher Geldstrafe verboten wurde und für dort auch ein üblicher Zusatz zum Weingeist für technische Zwecke ist, welcher Weingeist *(methylated spirit)* dann einen geringeren Importationszoll zahlt, kann Aufgabe des Chemikers werden, z. B. zum Nachweis einer Beimischung von Methylalkohol zu Weingeist, bei Analyse künstlicher Rumsorten, Methylätherverbindungen, künstlicher Fruchtessenzen.

Der nicht total reine Methylalkohol oder der reine Holzgeist des Handels färbt sich bei Vermischung sowohl mit kalter concentrirter Schwefelsäure roth oder rothbraun, als auch mit Aetzalkalilösung bis zum Aufkochen erhitzt gelb bis braun. In allen Fällen ist die auf Holzgeist zu untersuchende Flüssigkeit mit gereinigter thierischer Kohle und wenig Natroncarbonatlösung der Destillation aus dem Wasserbade zu unter-

werfen, der zwischen 66—76° C. übergehende Theil als vorwiegend aus Methylalkohol bestehend anzusehen und damit die vorerwähnten und die folgenden Reactionen vorzunehmen. Nach *Emerson J. Reynolds* giebt man zu einem Theile des Destillats nur 2—3 Tropfen einer sehr verdünnten Quecksilberchloridlösung und dann Aetzkalilauge im Ueberschuss. Man schüttelt um und erwärmt gelinde. Bei Gegenwart von Methylalkohol wird sich das gefällte Quecksilberoxyd wieder auflösen. Diese Lösung wird dann getheilt und der eine Theil mit Essigsäure versetzt, wodurch bei Gegenwart von Methylalkohol ein flockiger gelblichweisser Niederschlag entsteht, der andere Theil aber aufgekocht, um denselben Niederschlag hervorzubringen. Reiner (!) Weingeist (Aethylalkohol) giebt diese Reactionen nicht. *John Tuck* giebt ein ähnliches Verfahren an, empfiehlt aber in Stelle des Quecksilberchlorids Quecksilberjodid. Seine Probeflüssigkeit besteht aus 1,0 Gm. Quecksilberjodid, 1,66 Gm. Jodkalium, 30,0 Gm. destillirtem Wasser und 30,0 Gm. concentrirter Aetzkalilauge. Behufs der Prüfung setzt man zu 2—3 CC. des Destillats 8—9 Tropfen der Probeflüssigkeit und erhitzt zum Kochen. Bei Gegenwart von Methylalkohol entsteht weder ein Niederschlag noch eine Trübung (das gegenwärtige Aceton verhindert die Fällung), während Weingeist einen reichlichen Niederschlag zulassen würde. *John T. Miller* stützt seine Prüfungsmethode auf die Verschiedenheit der Oxydationsproducte aus der Einwirkung der Chromsäure. Während der Weingeist vorzugsweise Wasser, Aldehyd und Essigsäure und nur Spuren Ameisensäure giebt, liefert der Methylalkohol haupstächlich Ameisensäure. Behufs Prüfung eines Weingeistes auf einen Gehalt von Amylalkohol giebt man 2 CC. des fraglichen Weingeistes oder weingeistigen Destillats in eine Retorte von circa 60 CC. Capacität, in welcher sich 2 Gm. gepulvertes Kalibichromat, 15 CC. Wasser und 25 Tropfen concentrirte Schwefelsäure befinden. Ungefähr 15 Minuten nach geschehener Mischung destillirt man 15 CC. ab. Das Destillat macht man mit Natroncarbonat alkalisch, dampft es bis auf 7 CC. ein, säuert es mit Essigsäure an, giebt dann einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu und erhitzt bis zum Kochen. Wird während eines zwei Minuten langen Kochens die Flüssigkeit trübe, undurchsichtig und braun, und erscheint ferner das Reagirglas nach dem Ausspülen und Wiederanfüllen mit Wasser gebräunt, so ist Amylalkohol gegenwärtig gewesen. Wurde die Flüssigkeit während des Kochens etwas dunkler, ohne gerade undurchsichtig zu werden, so ist dies kein Zeichen für die Gegenwart des Methylalkohols.

Eine quantitative Bestimmung des Methylalkohols bietet viele Schwierigkeiten. Sie ist immer nur eine annähernde. Man verfährt in folgender Weise: In einer Retorte übergiesst man 55 Gm. kryst. Oxalsäure mit einem Gemisch aus 35 Gm. conc. Schwefelsäure und 25 Gm. des in der Wasserbadwärme über gereinigter Thierkohle und etwas Natroncarbonat erzeugten Destillats. Aus dem Oelbade bei 160—180° destillirt man nun nach zehnstündiger Digestion so lange als etwas übergeht. Das Destillat ist ein Oxalsäureäther. Man schüttelt es schnell zweimal mit einem 25fachen Volum kaltem Wasser aus. Was sich nicht in Wasser löst, ist Oxalsäure-Aethyläther. Die wässrige abgesonderte Flüssig-

keit, welche den Oxalsäure-Methyläther und nur Spuren des Oxalsäure-Aethyläthers enthält, wird mit Aetzkali im Ueberschuss versetzt, im gut verstopften Glase einen Tag digerirt, dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit Kalkacetat oder Chlorcalcium ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht und als kohlensaure Kalkerde gewogen. Ihr Gewicht mit 0,64 multiplicirt ergiebt annähernd das Gewicht des Methylalkohols, welches in jenen 25 CC. Flüssigkeit enthalten war.

Aether, Aethyläther, C^4H^5O (*Aether; Aether sulfuricus*), bildet eine klare und farblose, sehr dünne und bewegliche, völlig flüchtige, leicht entzündliche neutrale Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlich erfrischendem Geruche, flüchtig brennendem Geschmacke und kühlendem, aber kaum bitter zu nennendem Nachgeschmacke. Das spec. Gewicht des officinellen Aethers ist bei 17,5° C. 0,725, bei 15° 0,728.

Der reine wasser- und weingeistfreie Aether hat bei 17,5° C. ein spec. Gewicht von 0,7185, siedet bei 35° Grad und erzeugt bei seiner Verdunstung eine beträchtliche Temperaturerniedrigung. Bei —100° erstarrt er noch nicht, wasserhaltiger Aether dagegen schon bei —40° zu einer weissen krystallinischen Masse. Bei 17,5° lösen 12 Th. Wasser 1 Th. Aether und 35 Th. Aether 1 Th. Wasser auf. Enthält das Wasser in Aether unlösliche Salze, so löst es äusserst wenig Aether. Mit Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroläther, fetten und flüchtigen Oelen ist reiner Aether in jedem Verhältniss mischbar. Der Aether ist höchst brennbar und der mit athmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemischte Aetherdampf verbrennt in geschlossenen Räumen unter Explosion. Er brennt mit leuchtender russender Flamme. Jodoform giebt er nicht aus. Mit conc. Schwefelsäure mischt er sich unter Erwärmen zu einer klaren braunen Flüssigkeit.

Der Aether ist ein Lösungsmittel für die meisten Fette, Harze, Kautschuck, auch für Schwefel, Phosphor, Jod, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Goldchlorid und viele der organischen Säuren. Beim Zutritt der Luft verwandelt er sich, wenn er wasserhaltig ist, sehr langsam in Essigsäure.

Im Handel kommt der officinelle Aether und ein Aether von 0,730 bis 0,740 spec. Gewicht vor. Letzterer ist weniger rein.

Prüfung des Aethers. Zeichen der Güte sind Farblosigkeit, neutrales Verhalten gegen Lackmuspapier und völlige Flüchtigkeit ohne Hinterlassung eines fremdartigen Geruches. Zur Erkennung dieser letzteren Eigenschaft giesst man einige Gramme des Aethers auf ein reines leinenes Tuch oder auf weisses Filtrirpapier. Innerhalb einer Minute ist der Aether verdunstet. Eine Verunreinigung mit sogenanntem Weinöl, Schwefelsäure, Schwefligsäure, würde sich durch eine saure Reaction anzeigen. Zum Nachweise der beiden letzteren Stoffe schüttelt man den Aether mit Wasser aus und prüft dieses mit Chlorbaryum; zum Nachweise des Weinöls schüttelt und digerirt man circa 10 CC. Aether mit reiner Aetznatronlauge und dampft endlich den Aether über die Aetzlauge ab. Diese wird Schwefelsäure enthalten, wofern Weinöl gegenwärtig war. Wird trocknes Kalicarbonat beim Schütteln mit dem

Aether feucht, so enthält er zu viel Wasser. Der officinelle Aether von 0,725 spec. Gewicht enthält nur Spuren Wasser und macht das Kalicarbonat nicht feucht. Aether von 0,730—0,740 macht es kaum merklich feucht. Die beste Prüfung auf Feuchtigkeit ist trockne gepulverte Gerbsäure (Tannin), welche mit dem wasserhaltigen Aether geschüttelt zu einem Syrup zusammenfliesst. In total reinem Aether bleibt sie pulverig. Der Weingeistgehalt des Aethers wird annähernd durch die grössere oder geringere Löslichkeit des Aethers in Wasser gefunden. Der Aether ist nämlich in Wasser um so löslicher, je mehr Weingeist er enthält. Reiner Aether löst an und für sich Wasser auf, sowie Wasser reinen Aether löst. Enthält der Aether Weingeist, so ist das gegenseitige Auflösungsvermögen ein grösseres. Behufs Prüfung dieses Verhältnisses bedient man sich eines seiner ganzen Länge nach gleichweiten, ungefähr 1 Centim. weiten und 18,5 Centim. langen Glascylinders, dessen Länge oberhalb graduirt ist. Dieses Aetherprobirgläschen stellt beistehende Figur vor. Man giesst zuerst Wasser ein, so dass der vertiefte Punkt des Niveaus der Wassersäule mit dem 0 Strich in einer Horizontalebene liegt. Um diesen Punkt genau zu treffen, bedient man sich eines Tropfglases. Dann füllt man den Raum von 0—10 mit dem Aether, verschliesst die Oeffnung des Cylinders mit dem Finger und schüttelt kräftig und anhaltend durcheinander. In der Ruhe scheiden sich beide Flüssigkeiten, jedoch in einem anderen Raumverhältnisse. Als Grenzpunkt zwischen Aether und Wasser wird wieder der tiefste Punkt des Wasserniveaus angenommen. Versuche ergaben, dass bei einer Temperatur von 14—16° C.

Fig. 29.

Aetherprobirgläschen.

Volumtheile		Volumtheile			spec. Gew.
10	Wasser	lösen 0,8	Aether	von	0,719—0,721
10	—	„ 1,0	—	„	0,724—0,726
10	—	„ 1,3	—	„	0,729—0,731
10	—	„ 1,6	—	„	0,733—0,735
10	—	„ 2,0	—	„	0,738—0,741
10	—	„ 2,3	—	„	0,743—0,746
10	—	„ 2,6	—	„	0,748—0,750

Diese Prüfung ist für den Droguisten und Apotheker eine sehr bequeme, aber keine scharfe, weil das Wasser nicht allen Weingeist aus dem Aether aufnimmt und dann das Wasser je nach der Menge des aufgenommenen Weingeistes verschiedene Mengen Aether und der Aether wieder verschiedene Mengen weingeistigen Wassers auflöst. Auch die Temperatur ist von wesentlichem Einflusse auf das Maass der gegenseitigen Auflösungsfähigkeit beider Flüssigkeiten. Je wärmer das Wasser, um so weniger löst es Aether.

Zur Entdeckung von Spuren Weingeist im Aether schüttelt man diesen mit kaltem Wasser aus, befreit die abgesonderte Wasserschicht durch

gelindes Erwärmen grössten Theils vom Aether und bestimmt den Weingeist im Wasser durch Jodoformbildung. (Vergl. S. 301 unter Weingeist.)

Zur Beantwortung der Frage, ob der Aether aus Methylalkohol enthaltendem Weingeist bereitet ist, soll man nach *Young* mehrere (5) CC. Aether mit 2,5 CC. Kalihypermanganatlösung schütteln. Bei Gegenwart von Methyläther erfolgt im Verlauf einer Minute Braunfärbung der Hypermanganatlösung. (Diese Reaction giebt übrigens der reine Aether auch.)

Nach *Polak* schichtet man den Schwefeläther vorsichtig auf conc. Schwefelsäure, so dass keine Erhitzung stattfindet. Ist der Aether aus holzgeisthaltigem Weingeist bereitet, so entwickelt sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten allmälig eine dunkelbraungelbe Schicht. Bei reinem Aether erfolgt diese Erscheinung nicht.

Die viel als Arzneimittel gebrauchten Hoffmannstropfen *(Spiritus aethereus)* sind ein Gemisch aus 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist.

Die Gegenwart des Aethers in Mischungen verräth sich meist genügend durch den Geruch. Die Abscheidung geschieht durch Destillation aus dem Wasserbade bei einer Temperatur von 40—50°. In der Mischung mit Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff wird er durch Ausschütteln mit Wasser durch letzteres gelöst und aus der wässrigen Lösung durch Destillation bei circa 50° C. abgeschieden.

Aether ist nicht mehr Gift als Weingeist, mit welchem er in der Wirkung übereinstimmt, jedoch kann die Wirkung als 5 mal grösser angenommen werden. Tödtliche Fälle durch Aether sind nur in Folge des andauernden Einathmens des Aetherdampfes vorgekommen, besonders seitdem der Aether als Anaestheticum in Anwendung kam. Gegengift sind frische Luft oder künstliche Respiration, kalte Begiessungen. Der Leichenbefund weicht nicht besonders von dem ab, wie er nach dem Tode in Folge Einathmens von Chloroformdämpfen beobachtet wird. Da der Aether zum Theil unverändert absorbirt wird und in den Blutlauf übergeht, so beobachtet man in den Leichentheilen noch einige Tage nach dem Tode einen Aethergeruch. Nach dem Tode in Folge der Aetherdampfeinathmungen enthält das Blut Aether. Man durchmischt und extrahirt die Leichentheile mit Weingeist, colirt, unterwirft die Colatur im Wasserbade von 80—90° einer Destillation und rectificirt das Destillat über ein gleiches Volum pulvrigen reinen wasserfreien Chlorcalciums, ebenfalls im Wasserbade, jedoch bei einer Temperatur von circa 60°. Geruch und Geschmack dieses letzteren Destillats lässt in den meisten Fällen über die Gegenwart des Aethers keinen Zweifel. Im zweifelhaften Falle müsste nochmals eine Rectification über Chlorcalcium behufs Beseitigung des Weingeistes bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen werden. War der Aether in Substanz genommen, und hauchen die Contenta einen Aethergeruch aus, so bringt man diese direct in einen Kolben und destillirt. In allen Fällen sammelt man das Destillat in einer mit Eis umschichteten Vorlage, hier ein enges langes cylindrisches Glas, in welches das Dampfleitungsrohr bis mindestens zur Hälfte des Rauminhalts hinabreicht.

Essigäther, Aethylacetat, Essigsäure-Aethyläther, $C^4H^5O,C^4H^3O^3$ *(Aether aceticus)*, bildet eine neutrale klare farblose flüchtige leichtflüssige leichtendzündliche, eigenthümlich ätherartig und angenehm erfrischend riechende und schmeckende Flüssigkeit von 0,9043 spec. Gew. bei 17,5 °. Der Siedepunkt liegt bei 77 °. Der Essigäther ist etwas weniger flüchtig als der Aether und brennt angezündet mit blaugelber russender Flamme unter Verbreitung eines sauren Geruches und Hinterlassung eines flüssigen sauren Rückstandes. Er lässt sich im reinen Zustande mit Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniss mischen und ist ein Lösungsmittel für viele Harze und Fettstoffe. Durch caustische und selbst schon durch kohlensaure Alkalien wird er in Weingeist und Essigsäure zerlegt. 17—18 Th. Wasser lösen 1 Th. Essigäther, 28 Th. Essigäther 1 Th. Wasser auf. Aus der wässrigen Lösung wird er auf Zusatz von Lösungen der Alkalisalze zum grössten Theile abgeschieden.

Der officinelle Essigäther, wie er im Handel vorkommt, hat ein spec. Gewicht von 0,900—0,904 und enthält kleine Mengen Weingeist und Wasser.

Die Prüfung des officinellen Essigäthers besteht in folgenden Experimenten. Gleiche Volume Essigäther und Wasser von mittlerer Temperatur durchschüttelt und der Ruhe überlassen, scheiden sich wiederum in zwei Schichten, von welchen die untere Wasserschicht nur um $^1/_{10}$ ihres Volums vermehrt sein darf. Hier wird derselbe Cylinder, wie er behufs Prüfung des Aethers (S. 333) benutzt wird, angewendet. Giebt man dann einige Tropfen Lackmustinctur dazu, so muss sich die wässrige Schicht blau färben; der Essigäther darf also nicht freie Säure enthalten. Mit einem halben Volum Schwefelkohlenstoff muss er eine klare Mischung liefern, widrigenfalls enthält er zu viel Wasser. Mit einem halben Volum conc. Schwefelsäure muss er sich ferner klar und farblos mischen und diese Mischung auf Zusatz von Kalihypermanganatlösung eine rothe Färbung annehmen, welche sich einige Augenblicke erhält.

Behufs seiner Zersetzung genügt eine mehrstündige Digestion mit überschüssiger Aetzkalilauge oder Barytwasser. In den Zersetzungsproducten ist sowohl Weingeist wie Essigsäure, letztere an Kali oder Baryt gebunden, leicht qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Die Wirkung des Essigäthers gleicht der des Weingeistes und Aethers, jedoch sind in Folge eines übermässigen Genusses oder des Einathmens des Essigätherdampfes keine Fälle mit tödtlichem Ausgange bekannt geworden.

Die Abscheidung des Essigäthers aus Gemischen geschieht durch Destillation aus dem Wasserbade. Ist das Gemisch ein weingeistiges, so verdünnt man es zuvor mit einem doppelten Volum Wasser und destillirt aus dem Wasserbade bei einer Temperatur, welche 85 ° nicht überschreitet. Das Destillat verdünnt man wiederum mit einem doppelten Volum Wasser und destillirt wie vorhin bei derselben Temperatur. In Gemischen mit Benzin, Petroläther, Chloroform schüttelt man mit Wasser aus und destillirt die wässrige Lösung aus dem Wasserbade.

Chloroform, C^2HCl^3 *Chloroformium*), bildet eine klare, farblose, schwere flüchtige Flüssigkeit von angenehm süsslich-ätherischem Geruch und brennendem, süsslichem Geschmack. Es ist nicht entzündlich, damit getränkter Baumwollendocht oder Papier brennt jedoch angezündet mit grün gesäumter Flamme und Ausstossung von Salzsäuredampf. Im Wasser ist es nur in Spuren löslich, dagegen in allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Benzin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen, aber nicht mischbar mit conc. Schwefelsäure. Das officinelle Chloroform, welches ca. 0,4 Procent Weingeist enthält, hat ein spec. Gewicht von 1,492—1,496 bei 15° C. und siedet bei 61—62°. Durch weingeistige Aetzkalilösung unter Einwirkung gelinder Wärme wird das Chloroform zersetzt und es resultiren Chlorkalium und Kaliformiat, es sind jedoch wässrige Aetzalkalilösungen nicht ohne zersetzende Einwirkung. Weingeistige Aetzammonflüssigkeit zersetzt es unter Bildung von Chlorammonium und Cyanammonium. Natriummetall ist auf weingeistfreies Chloroform ohne Einwirkung. Der Chloroformdampf zerfällt in der Glühhitze in Kohle, Chlor und Chlorwasserstoff. Chloroform unterliegt, wenn es von Weingeist frei ist, bei längerer Aufbewahrung, besonders bei Einwirkung des Sonnenlichtes einer Zersetzung, welche sich durch einen erstickenden scharfen Geruch kundgiebt. Ein solches in der Zersetzung begriffenes Chloroform ist als Anaestheticum angewendet überaus gefährlich. Es ist also eine geringe Verunreinigung des Chloroforms mit Weingeist kein Fehler, ja Dr. *Squibb* in New-York fand, dass ein 2 Procent Weingeist enthaltendes Chloroform nie schlimme Zufälle bei Inhalationen verursacht. Wenn diese Beobachtung auch theilweise ihre Widerlegung gefunden hat, so ist es wenigstens sicher, dass ein geringer Weingeistgehalt die Brauchbarkeit des Chloroforms als Anaestheticums nicht beeinträchtigt.

Die genügende Reinheit des officinellen Chloroforms ergiebt sich aus dem spec. Gewicht, welches 1,496 bei 15° nicht überschreiten darf, dann aus der Indifferenz des mit dem Chloroform geschüttelten Wassers gegen Lackmuspapier und Silbernitratlösung, aus der Farblosigkeit oder höchstens einer nur schwachen Bräunung der mit dem Chloroform durchschüttelten Schwefelsäure und endlich aus dem normalen Geruch und Geschmack. Vollkommen reines Chloroform verursacht beim Durchschütteln mit conc. Schwefelsäure keine Färbung dieser letzteren, wie z. B. das aus Chloral dargestellte Chloroform.

Bestimmung und Nachweis des Chloroforms. Eine Reaction auf Chloroform ist von *A. W. Hoffmann* angegeben, welche diese Substanz noch erkennen lässt, wenn sie mit 5—6000 Th. Weingeist verdünnt ist. Die Reaction beruht auf dem Verhalten des Chloroforms zu den Monaminen bei Gegenwart von Weingeist und Natronhydrat. Es entsteht Isonitril, welches sich durch seinen Geruch charakterisirt. Man soll den Versuch in der Weise anstellen, dass man die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin (jedes andere primäre Monamin, fett oder aromatisch, soll denselben Dienst leisten) mit weingeistigem Natronhydrat eingiesst. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt alsbald, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen, heftige Reaction und Entwickelung des charakteristisch riechenden, Zunge und Nase scharf reizenden Isonitrils. Bromo-

und Jodoform verhalten sich wie Chloroform. Auch Chlorallösung in Anilin mit weingeistiger Kalihydratlösung eingetragen entwickelt mit grosser Heftigkeit Isonitrildampf. Das als Anästheticum gebrauchte Chloräthyliden giebt diese Reactionen nicht.

In allen Fällen ist das Chloroform, wenn es sich in weingeistigen oder anderen Mischungen befindet, durch Destillation aus dem Wasserbade zu sammeln. Ist die Mischung eine weingeistige, so destillirt man sie über wasserfreies Chlorcalcium aus dem Wasserbade. Enthält die Mischung ätherische Oele, so ist eine zweite Rectification über thierische Kohle nothwendig. Behufs Trennung von Aether, welcher gegenwärtig ist, schüttelt man das Destillat mit einem gleichen Volum conc. Schwefelsäure, setzt 1—2 Tage bei Seite, hebt die obere Chloroformschicht ab und rectificirt sie nach Zusatz von etwas Wasser aus dem Wasserbade.

Die qualitative Bestimmung des Chloroforms kann in verschiedener Weise geschehen. In erster Linie durch die von *Hofmann* angegebene und vorhin erwähnte Reaction. Dann auf folgende Weise: Von dem Destillat giebt man mehrere Tropfen mit ebensoviel Weingeist vermischt zu verdünnter Schwefelsäure nebst einigen kleinen Stückchen reinen Zinks, schüttelt sanft und überlässt das Ganze einige Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit wird, war Chloroform gegenwärtig, die Flüssigkeit nach Zusatz verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat Silberchlorid ausgeben. Dieselbe Reaction wird auch erfolgen, wenn andere Chlorsubstitute gegenwärtig sind.

Eine andere Methode besteht darin, dass man das Destillat in Dampf verwandelt, diesen Dampf durch ein enges glühendes Glas- oder Porzellanrohr streichen und in eine Silbernitratlösung eintreten lässt. Die Silberlösung befindet sich in einem Kugelapparat. Man kann die aus dem glühenden Rohre austretenden Zersetzungsproducte über ein feuchtes Gemenge von Stärkemehl und Jodkalium leiten, wo sie eine Bläuung des Gemisches verursachen.

Durch Digestion mit weingeistiger Aetzkalilösung, welche von Chlorkalium völlig frei ist, giebt Chloroform Chlorkalium und Kaliformiat aus, deren quantitative Bestimmung keine Schwierigkeit macht.

Letale Vergiftung durch Chloroform und Chloroformdampf. Chloroform ist an und für sich kein Gift, dennoch sind mehrere Todesfälle in Folge Verschluckens von 5—50 Gm. Chloroform vorgekommen. Der Leichenbefund ergiebt im Allgemeinen Hyperämie in Hirn, Hirnhäuten und den Lungen, schwarzes Blut im rechten Ventrikel, starke Röthung der Schleimhaut des Magens und Duodenums. Gross ist die Zahl der Todesfälle in Folge der Anwendung des Chloroforms als Anaestheticum und unter diesen Todesfällen gab es viele Selbstmorde. Ein Theil dieser Fälle mag auf Rechnung des Chloroforms zu setzen sein, welches sich im beginnenden Zersetzungsstadium befand. Die Sectionsbefunde nach letal endenden Chloroformnarkosen in Folge Inhalation der Chloroformdämpfe stimmen wenig überein, jedoch findet man die Venen und das rechte Herz gewöhnlich mit einem tintenartig-dunklen, meist dünn flüssigen, seltener dicken Blute gefüllt und die Lungen blauroth und blutreich, ebenso Leber und Nieren

blutreich, das Herz welk und schlaff, die beiden Herzhöhlen oder nur eine blutleer. *Nothnagel* beobachtete im Harn stets Gallenfarbstoffe und mehr oder weniger ausgeprägte Fettentartung der Leber und des Herzmuskels. Todtenstarre tritt frühzeitig und intensiv auf. Unter 46 Fällen konnte *Senator* nur 4mal den Geruch nach Chloroform constatiren.

Behufs des Nachweises des Chloroforms werden die betreffenden Leichentheile (nach Abstumpfung der etwa gegenwärtigen Säure mit Magnesia) in eine Retorte gegeben, welche mit einer gut kühl gehaltenen Vorlage verbunden ist, und aus dem Wasserbade der Destillation unterworfen. Da die Chloroformmenge, welche hier gesammelt werden kann, meist eine sehr geringe ist, und die Chloroformtröpfchen sich im Retortenhalse und in der Vorlage an die Wandung anzuhängen pflegen, ohne zusammenzufliessen, so ist es rathsam, der Destillationsmasse eine kleine Menge Weingeist beizumischen, das Destillat aber dann über Chlorcalcium in einem kleinen Apparate zu rectificiren, wofern eine Isolirung des Chloroforms nothwendig sein sollte. Mit dem Destillat lassen sich die oben erwähnten Reactionen vornehmen. Viele Chemiker leiten den aus der Destillationsmasse in der Wasserbadewärme entwickelten Dampf oder den in einem bei circa 50° durch die Destillationsmasse getriebenen Luftstrome vorhandenen Chloroformdampf direct durch ein glühendes (schräg aufwärtssteigendes) Glas- oder Porzellanrohr, welches in ein Gefäss mündet, das mit einem mit Stärke und Jodkalium durchtränkten Papierstreifen versehen und auch mit einem Gefäss mit Silberlösung verbunden ist. Damit die salzsäurehaltige Luft durch die Silberlösung treten kann, ist das Gefäss der letzteren mit einem Aspirator verbunden. In diesem letzteren Falle ist die Retorte nothwendig mit einem Luftrohr zu versehen, welches unter der Oberfläche der Destillationsmasse ausmündet. Ehe der Luftstrom (oder Kohlensäurestrom) in Thätigkeit gesetzt wird, ist die Glas- oder Porzellanröhre vorher glühend zu halten. Besteht die Destillationsmasse in Blut, so ist sie mit etwas Glycerin und Wasser zu mischen, um ein Gelatiniren beim Erwärmen einigermaassen zurückzuhalten. Ist die Frage gestellt, ob die Vergiftung durch Chloroform oder Chloralhydrat geschehen, so darf anfangs das Blut nicht beim Hindurchleiten des Luft- oder Kohlensäurestromes erwärmt werden; denn beim Erwärmen wird durch die alkalische Beschaffenheit des Blutes Chloralhydrat in Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Vergl. auch unten Chloralhydrat.

Chloralhydrat, $C^4HCl^3O^2,2HO$ (*Chloralum hydratum*), wie es im Handel vorkommt, bildet neutrale, farblose, durchsichtige rhomboidale Krystalle oder circa 0,5 Ctm. dicke, weisse krystallinische Platten von aromatischem, etwas stechendem Geruch und bitterem, unangenehmem, etwas ätzenden Geschmack. Es ist in $1^1/_2$ Th. Wasser, auch in Weingeist, Aether, Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff löslich. Bei einer Temperatur von circa 60° schmilzt es zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, welche erkaltend bei circa 30° Krystalle absetzt, endlich zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Bei 94° beginnt es zu sieden und verflüchtigt sich vollständig. Mit den heissen Wasserdämpfen verdampft es.

Durch wässrige Aetzkalilösung wird Chloralhydrat schnell in Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Aetzammon und Ammoncarbonatlösung zersetzen es leicht in der Wärme des Wasserbades unter Bildung von Ammoniumchlorid. Seine ammoniakalische Lösung reducirt (auch bei Gegenwart von Weingeist) beim Erhitzen Silbernitrat unter Ansatz eines Silberspiegels. Aus der wässrigen Lösung lässt es sich, jedoch nicht völlig, mit Aether ausschütteln.

Im Handel kommt dieses als Hypnoticum vielgebrauchte Präparat mit Chloralalkoholat verfälscht oder verunreinigt vor.

Prüfung. Das Chloralhydrat muss sich in Wasser leicht lösen, ohne dabei zuvor seine Form zu verändern. Das Alkoholat wird ölähnlich flüssig, ehe es in Lösung übergeht. Die weingeistige Lösung darf weder sauer reagiren, noch mit Silbernitrat nach Ansäuerung mit Salpetersäure einen Silberchloridniederschlag geben. Beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure darf es sich nicht bräunen. In einem kleinen Löffel über der Weingeistflamme erhitzt, muss es schmelzen und darf es sich an der genäherten Flamme nicht entzünden (Chloralalkoholat brennt mit Flamme). Die wässrige Lösung darf Kalihypermanganatlösung im Laufe einiger Minuten nach der Mischung nicht zersetzen.

Obgleich Chloralhydrat nicht den Giften beizuzählen ist, so sind dennoch mehrere Todesfälle durch übermässige Dosen constatirt. In den thierischen Organismus eingeführt geht das Chloralhydrat dem Anscheine nach unverändert in das Blut über, wo es unter dem Einflusse der alkalischen Beschaffenheit des Blutes eine sehr langsame Zerlegung in Chloroform und Ameisensäure erfahren mag. Das Blut mit Chloralhydrat Vergifteter riecht nicht nach Chloroform, welches aber daraus bei einer Erwärmung bis auf 50° auf dem Wege der Destillation abgeschieden werden kann. Auch im Harn ist Chloroform nicht nachzuweisen, der Harn reducirt aber in der Wärme kalische Kupferlösung.

Tritt die Frage auf, ob eine Vergiftung durch Chloroform oder Chloralhydrat stattgefunden hat, so ist durch das Blut zuerst ein kalter Luftstrom zu treiben, welcher nur gegenwärtiges Chloroform mit sich reissen und durch eine glühende Röhre geleitet die Zersetzungsproducte des Chloroforms liefern würde. Bleibt dieses Experiment erfolglos, dann wird das Blut mit wenigem Aetzkali alkalisch gemacht und der kalte Luftstrom wiederum angewendet. Bei Gegenwart von Chloralhydrat bleiben die Zersetzungsproducte des Chloroforms nicht aus. (Vergl. auch unter Chloroform. S. 337).

Chloralhydrat soll Tränken beigemischt und damit ein sogenannter Schlummerpunsch erzeugt werden. Die Prüfungen solcher Mischungen auf Chloralhydrat geschieht in folgender Weise: Man unterwirft die fragliche Flüssigkeit (ist sie sehr weingeistig, mit Wasser verdünnt, ist sie sauer, mit kohlensaurer Magnesia kalt neutralisirt und filtrirt) der Destillation aus dem Sandbade. Das Destillat giebt mit Silbernitrat keine Reaction, dann mit Aetzammon versetzt und aufgekocht findet Abscheidung metallischen Silbers in Form eines Spiegels statt. Einen anderen Theil des Destillats versetzt man mit Ammoncarbonatlösung und digerirt eine

halbe Stunde im Wasserbade. Dann mit Salpetersäure sauer gemacht, erfolgt auf Zusatz von Silbernitrat eine Silberchloridfällung. Letztere Reaction geschieht, um über die Gegenwart des Chloralhydrats Sicherheit zu erlangen, denn Chloroform giebt unter denselben Verhältnissen keine Silberchloridreaction. Zu beachten ist, dass Chloroform als Geschmackscorrigenz des Chloralhydrats benutzt wird.

Eine hypnotische Chloralhydratdosis ist 3—6 Gm. Eine Dosis von 8—10 Gm. ist Gefahr bringend.

Aethylidenchlorid und **Elaylchlorid** sind als anästhesirende Mittel in Gebrauch gekommen. Im Ganzen verhalten sie sich wie das Chloroform und werden auch wie dieses nachgewiesen.

Elaylchlorid, Chloräthylen, $C^4H^4Cl^2$ (*Liquor Hollandicus, Aethylenum chloratum*), ist eine dem Chloroform im Geruch und Geschmack ziemlich ähnliche, klare, farblose Flüssigkeit, welche aber entzündlich ist und mit grüner rauchender, Salzsäuredämpfe ausgebender Flamme brennt, bei 85° C. siedet und bei 15° C. ein spec. Gew. von 1,254 besitzt. In Wasser ist es ebensowenig wie das Chloroform löslich, aber in allen Verhältnissen mit Weingeist, Aether, Chloroform etc. mischbar, nicht mischbar mit concentr. Schwefelsäure, welche dabei farblos bleibt, selbst wenn der Elaylchlorid darüber abdestillirt wird. Mittelst weingeistiger Kalilösung und gelinder Wärme wird es zersetzt unter Bildung von Chlorkalium und Chloräthylengas. Mit einer Schicht Wasser bedeckt den Sonnenstrahlen ausgesetzt verursacht es die Bildung von Salzsäure und Essigäther. Aetzammon ist in der Wärme nicht ohne zersetzenden Einfluss auf das Elaylchorid.

Aethylidenchlorid, Chloräthyliden, $C^4H^4Cl^2$ (*Aethylidenum chloratum s. bichloratum*), ist dem Elaylchlorid isomer und eine dem Chloroform ebenfalls ziemlich ähnliche Flüssigkeit, welche aber entzündlich ist, bei 59° siedet und ein spec. Gew. von 1,182—1,183 bei 15° hat. Mit conc. Schwefelsäure ist es nicht mischbar, diese erleidet auch dabei keine Veränderung. Es unterscheidet sich vom Chloroform dadurch, dass es mit weingeistiger Natronlösung und Anilin kein Isonitril giebt.

Salpeteräther ist in weingeistiger Verdünnung als *Spiritus Aetheris nitrosi* officinell. Dieses letztere Präparat bildet eine klare, farblose oder schwachgelbliche, entzündliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch nach Borsdorfer Aepfeln. Beim Vermischen mit Eisenchloridlösung entsteht eine dunkle Färbung. Er wird zur künstlichen Darstellung des Franzbranntweins oder Cognacs angewendet.

Glycerin, Oelsüss, $C^6H^8O^6$ (*Glycerinum*), bildet eine neutrale, geruch- und farblose, syrupdicke Flüssigkeit von rein süssem Geschmack, welche bei 290° siedet, aber schon bei 120° langsam verdampft. Beim Erhitzen auf Platinblech verdampft es zuerst in dichten weissen, bei Annäherung der Flamme entzündlichen Dämpfen, zuletzt bleibt ein kohliger Anflug, welcher aber bei fortgesetzter Glühung gänzlich verbrennt ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Glycerin mischt sich mit Wasser, Wein-

geist und Aetherweingeist (einem Gemisch aus 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist) in allen Verhältnissen, ist aber nicht mischbar mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin etc. Mit conc. Schwefelsäure mischt es sich ohne Gasentwickelung, sowie mit Aetzkalilauge, ohne eine Färbung zu veranlassen. Kalische Kupferlösung reducirt es nicht. Mit trocknem Kalibisulfat erwärmt entwickelt es den Geruch nach Akroleïn. Das spec. Gew. ist 1,267 bei 15 °, das im Handel vorkommende reine Glycerin geht in seiner Eigenschwere oft bis auf 1,23 herab. Glycerin mit ammoniakalischer Silberlösung bis zum Kochen erhitzt, bewirkt die Abscheidung eines Silberspiegels.

Das Glycerin kommt im Handel von verschiedener Beschaffenheit und Reinheit vor, oft auch mit Zuckerlösung verfälscht. Gewöhnliche Verunreinigungen sind Chlorcalcium, Kalknitrat, Buttersäure, Natronsalze, Ammonsalze. Früher wurden auch Oxalsäure und Ameisensäure darin angetroffen.

Prüfung des Glycerins. Das mit Wasser verdünnte reine Glycerin muss sich gegen Lackmuspapier indifferent erweisen, ebenso gegen Schwefelwasserstoff, Ammonoxalat, Silbernitrat und Barytnitrat. Behufs Prüfung auf Salpetersäure (Kalknitrat) genügt die Reaction sub 3 auf S. 532 oder sub 7 auf S. 533, Bd. I.: Buttersäure verräth sich durch den entwickelnden Obstgeruch einer Mischung aus gleichen Volumen des betreffenden Glycerins, conc. Schwefelsäure und Weingeist. Ameisensäure erkennt man an der Reduction beim Maceriren des verdünnten Glycerins mit ammoniakalischer Silbernitratlösung. Eine Bräunung beim Erwärmen mit Aetzkalilauge und Reduction kalischer Kupferlösung deutet auf Gegenwart von Zucker. Einem Gemisch aus 2 Vol. Weingeist und 1 Vol. Aether zugesetzt muss Glycerin sich klar lösen, im anderen Falle liegen Zucker, schleimige oder gummöse Beimischungen vor. Ein dem mit Aetzkali erwärmten Glycerin genäherter, mit verdünnter Salzsäure benetzter Glasstab lässt an entstehenden Nebeln eine Verunreinigung mit Ammonsalz erkennen.

Glycerin ist ein in der Medicin und Kosmetik, bei der Bier- und Weinbereitung viel gebrauchter Artikel, dessen Nachweis oder Isolirung keine Schwierigkeiten bietet, denn es ist in der Wärme des Wasserbades nicht destillirbar, löslich in Wasser, Weingeist und in einem Gemisch aus 1 Vol. Aether und 2 Vol. absolutem Weingeist, von Syrupconsistenz, trocknet in der Wärme des Wasserbades nie zu einer festen Masse ein und schmeckt endlich sehr süss. Enthält es bittere Stoffe und Alkaloide, so lassen sich dieselben durch Ausschütteln mit Aether, Benzin, Petroläther, oder durch Maceration mit thierischer Kohle vollständig entfernen.

Vor mehreren Jahren kam ein sogenanntes reines Glycerin in den Handel, welches beim Gebrauch als Einreibung oder Waschung auf der Haut Pustelausschlag, in Wunden Entzündung hervorrief. Dieses Glycerin war auf chemischem Wege gereinigt und enthielt Oxalsäure und Ameisensäure. Beim Vermischen dieses Glycerins mit concentrirter Schwefelsäure erfolgte stets eine Gasentwickelung.

Nitroglycerin, Sprengöl, $C^6H^5(NO^4)^3O^6$ (*Glonoïnum* der Homöopathen), bildet eine klare, ölartige, gelbliche bis bräunliche, geruchlose, süsslich und aromatisch brennend schmeckende, sehr explosive Flüssigkeit

von 1,6 spec. Gew. Es erstarrt wasserfrei unter + 8° C. und schmilzt bei 11° C. Es ist in Wasser unlöslich, in verdünntem Weingeist sehr unbedeutend löslich, aber in starkem Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol, Aether, Chloroform, Benzin etc. löslich. Angezündet verbrennt es ohne Explosion, welche erst bei einer Temperatur von 180° C. so wie auf starken Stoss oder Schlag erfolgt. Schwefelwasserstoff reducirt es zu Glycerin und mit Aetzkali digerirt entsteht Kalinitrat. Mittelst Aethers oder Chloroforms lässt sich Nitroglycerin aus wässrigen Mischungen ausschütteln.

Dynamit ist ein Gemisch aus Nitrobenzol und Infusorienerde und bildet ein bräunliches, geruchloses, feuchtem Sägemehl ähnliches Pulver.

Nitroglycerin ist ein Gift, welches mit demjenigen der Strychnossamen wetteifert und unter Störung der Hirnthätigkeit tödtet. Von der Haut wird es resorbirt und in das Blut übergeführt. Es veranlasst auf diese Weise bei Arbeitern, welche mit Nitroglycerin umgehen, verschiedene Vergiftungssymptome. Als Vergiftungsdosis können mehr als 10 Gm. angesehen werden. Das Nitroglycerin lässt sich noch viele Tage nach dem Tode in den Leichentheilen nachweisen. In der Leber, dem Blute und Harne mit Nitroglycerin vergifteter Thiere konnte man (nach *Werber*) das Gift nicht nachweisen. Hierüber und über die Reactionen zum Nachweise des Nitroglyerins neben anderen Nitroverbindungen hat *Werber* in Freiburg in Schmidt's Jahrbüchern der gesammten Medicin, 1867, Mittheilungen gemacht.

Werber überzeugte sich durch eine Anzahl von Versuchen, dass man im Stande ist, mittelst Aethers und Chloroforms Nitroglycerin aus organischen Massen zu extrahiren. Es gelang ihm, dasselbe auf diese Weise aus dem Mageninhalte von Kaninchen, Fröschen und Hunden, welche er mit kleinen Mengen Nitroglycerin vergiftet hatte, nachzuweisen, doch konnte er das Gift nicht aus Leber, Harn und Blut darstellen. Selbst eine sehr vorgeschrittene Fäulniss hinderte die Auffindung der toxischen Substanz nicht. Aus 180 Gm. Milchkaffee, denen *Werber* circa 1,3 Gm. Nitroglycerin zugesetzt hatte, erhielt er durch zweimalige Extraction mit Chloroform 1,0 Gm. in reinem Zustande wieder, während der Rest im Wasser und in dem im Kaffee zurückgehaltenen Chloroform gelöst blieb. Als neues und höchst empfindliches Reagens auf sehr kleine Mengen Nitroglycerin benutzt *Werber* zwei Reactionen der Salpetersäure, welche die Existenz des Giftes noch bei 0,00006 Gm. darthun, wenn die Salpetersäure zuvor aus dem Nitroglycerin frei gemacht wurde. Die tiefrothe Färbung, welche Anilin durch rauchende Salpetersäure annimmt, und welche auch ensteht, wenn man Anilinnitrat mit Schwefelsäure vermischt oder Nitrate mit Anilin zusammenbringt und concentrirte Schwefelsäure zusetzt, entsteht auch, wenn man einige der sog. Nitrokörper (Pyroxylin, Nitromannit, Nitroamylum und Nitroglycerin) auf dieselbe Weise mit Anilin und Schwefelsäure behandelt, während andere (Nitrobenzol, Nitroglycyrrhizin) diese Farbenwandlung nicht vorbringen. Beim Mischen eines Tropfens reinen Anilins mit concentrirter SO_3 ensteht eine weissliche oder gelblichweisse krystallinische Salzmasse; enthält das Anilin eine Nitroverbindung, so zeigt sich dieselbe purpurroth gefärbt, welche rothe Farbe beim Verdünnen mit Wasser augenblicklich in dunkelgrün übergeht. Ist die beigemischte Quan-

tität, z. B. des Nitroglycerins, erheblich, so findet ein schwaches Verpuffen statt, und unter starker Erhitzung und Ausstossen weisser, nach Anilin riechender Dämpfe wird die Masse schwarzroth, ja sogar ganz verkohlt. Von der schwach rosigen Farbe, die manche Anilinsalze beim Stehen an der Luft annehmen, unterscheidet sich die Reaction durch den plötzlichen Eintritt der Farbe und den Uebergang in Grün beim Verdünnen mit Wasser.

Zum Gelingen der Reaction ist die Concentration der drei Stoffe, besonders aber des Nitroglycerins, nothwendig, weshalb die Lösungen (noch unter dem Wasserkochpunkte, circa bei 70°) völlig abgedampft werden müssen. Man kann zum Nachweise des Nitroglycerins nun auf zweierlei Weise verfahren:

a. Man bringt etwas von der ätherischen Lösung auf ein Uhrglas und mischt damit durch Umrühren mit einem Glasstabe 2—3 Tropfen Anilin, dampft auf dem Wasserbade ab, bis sich die hellen ölartigen Streifen des Anilins zeigen, und setzt einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu. Oder, was den Vortheil hat, dass sich dabei das Gift in Substanz sammelt,

b. man dampft die Lösung allein ab, worauf das Nitroglycerin in ölartigen Tröpfchen zurückbleibt, vermischt dieses mit Anilin und fügt dann die Schwefelsäure hinzu. Es verflüchtigt sich nach *Werber* bei diesem Verfahren während des Eindampfens leicht etwas Nitroglycerin, was bei dem ersteren nicht stattfindet. Eine fernere Reaction erhält man mit Brucin (die bekannte hochrothe Färbung desselben durch Salpetersäure), wenn man statt des Anilins einige Kryställchen Brucin nimmt und in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt. Damit übrigens diese Reactionen in einem gerichtlich-medicinischen Falle als beweiskräftig für das Vorhandensein einer Nitroglycerinvergiftung gelten können, muss man im Stande sein, die Abwesenheit von Salpetersäure, Nitraten und dem *Spiritus Nitri dulcis* in der Leiche zu beweisen. Andere Nitroverbindungen (Schiessbaumwolle, Nitromannit) können dabei kaum in Betracht kommen, da sie nicht ins Innere des Körpers gelangen und ausserdem feste Substanzen darstellen. Zur Unterscheidung von den genannten drei Körpern, welche leicht, namentlich die Salze und der *Spiritus Nitri dulcis*, als Medicamente in den Körpern gelangen können, weist *Werber* auf folgende Punkte hin:

1. Salpetersäure. Beim Vorhandensein von NO_5 würde das ätherische Extract des Mageninhaltes sauer reagiren, und mit Brucin die charakteristische Farbenreaction ohne Zusatz von SO_3 geben. Man müsste in einem solchen Falle die freie Säure mit kohlensaurem Kali oder Baryt oder durch Digeriren mit Bleioxyd sättigen, wodurch in Aether unlösliche Verbindungen entstehen, welche, wenn sich Spuren davon in sehr wasserhaltigem Aether oder Chloroform lösen würden, doch beim Verdampfen alsbald als feste krystallinische Körper zu erkennen und durch Waschen mit kaltem Wasser vom Nitroglycerin leicht trennbar sein würden.

2. Nitrate (*Kali nitricum*, *Natrum nitricum*, *Magisterium Bismuthi*, *Strychninum nitricum*). Diese würden bei einer Extraction mit Aether als unlöslich zurückbleiben, letzteres auch durch die *Otto*'sche Farbenprobe leicht zu erkennen sein.

3. *Spiritus Nitri dulcis* (Salpeterätherweingeist). Dieses Mittel ist in Aether, Chloroform u. s. w. löslich und könnte deshalb, zumal da es häufig innerlich verordnet wird, zu Irrungen Anlass geben; aber bei grösseren Mengen verräth es der Geruch, auch wird es durch Kochen vollständig ausgetrieben. Auch fand *Werber*, dass Lösungen von Salpetersäure und *Spiritus Nitri dulcis* in Wasser, mit Kalicarbonat bis zur Sättigung versetzt, zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt, an diesen keine Spur von Salpetersäure mehr abgaben, während ähnliche Mischungen, mit etwas Nitroglycerin versetzt mit Kalicarbonat gesättigt und mehrmals aufgekocht, die Reactionen aufs deutlichste darboten. Um nun die Untersuchung vor Einwänden zu schützen, sättigt man nach *Werber's* Vorschlag den Mageninhalt mit Kalicarbonat oder Bleioxyd, erhitzt zum Kochen und digerirt dann mit Aether oder Chloroform, hiernach prüft man zuerst die Lösung nach der ersten Methode auf das Vorhandensein von Nitroglycerin überhaupt, um, wenn dieses anwesend ist, dann nach der zweiten Weise das Gift in Tropfenform darzustellen und mit den obigen Reagentien zu prüfen. Oft genügt es, das Nitroglycerin an dem Verhalten zu verschiedenen Lösungsmitteln (Aether, Methylalkohol), durch das Explodiren bei Hammerschlag, sowie dadurch zu constatiren, dass durch Kochen mit Aetzkali Salpeterkrystalle erhalten werden und dass durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure das Glycerin regenerirt wird. Bezüglich des Verpuffens bemerkt *Werber*, dass dies Phänomen noch bei 0,01 Gm. Nitroglycerin zu constatiren ist, wenn man die einzelnen Tröpfchen mit ganz wenig gepulvertem Kalichromat zusammenbringt und Schwefelsäure hinzufügt. Diese Art, das Nitroglycerin explodiren zu machen, unterliegt in forensischen Fällen Bedenken, da auch andere Körper, z. B. Weingeist, Oel, dasselbe Phänomen darbieten, es muss daher zum strikten Nachweise des Glycerins auf Detonation durch einen Hammerschlag bestanden werden.

Vorsicht bei Behandlung des rohen Nitroglycerins oder Sprengöls, als Handelswaare und als Sprengmittel. Das Nitroglycerin ist seit einigen Jahren in ungeheuren Massen zum Verbrauch als Sprengmittel in Stelle des Schiesspulvers in den Handel gebracht worden. Das unvorsichtige Umgehen mit dieser Substanz hat unzählige Unglücksfälle zur Folge gehabt, welche sich auch heute noch immer wiederholen. Es ist daher die Nothwendigkeit der Abgabe von Gutachten vor Gericht jeder Zeit vorhanden. *Alfred Nobel*, welcher das Nitroglycerin in den technischen Gebrauch einführte, hat auch entsprechende Verhaltungsvorschriften gegeben und veröffentlicht. Als Vorsichtsmassregeln sind hauptsächlich folgende sogenannte 10 Sprengölgebote zu beachten:

1) Den Arbeitern ist jedes Experimentiren und Spielen mit dem Nitroglycerin streng zu untersagen.

2) Die Gefässe oder Flaschen mit dem Sprengöle sind in feuerfesten Räumen, am sichersten unter Wasser, aufzubewahren.

3) Da das Sprengöl oft schon einige Grade über 0° gefriert (erstarrt), so ist auf diesen Umstand besonders Rücksicht zu nehmen, damit die Arbeiter das Aufthauen oder Flüssigmachen des Sprengöls nicht über freiem

Feuer oder an einem heissen Ort versuchen. Diese Operation muss durch Einsetzen der geöffneten Flaschen in lauwarmes Wasser geschehen.

4) Es darf sowohl das flüssige wie das gefrorene Sprengöl niemals mit Hammer- oder Beilschlägen tractirt werden.

5) Die Flaschen mit Sprengöl, wenn sie auch aus Blech gearbeitet sind, sollen nie scharf oder mit Heftigkeit auf eine harte Unterlage gestellt, noch viel weniger beim Verpacken oder Auspacken geworfen werden. Es sollen auch die Flaschen, welche geleert werden, stets in Holzkisten oder Körben stehen, welche mit Sägespänen, Heu, Stroh ausgefüttert sind.

6) Die Flaschen sind stets so zu stellen, dass sie nicht um- und herabfallen können.

7) Das Sprengöl darf nur in Patronen aus dichter Masse, wie Glas, Blech, Guttapercha, Pappe, eingefüllt zur Verwendung kommen und müssen diese Patronen dann, eine jede mit Heu umschichtet, in einem feststehenden, mit Heu ausgefütterten Kasten mindesten 25 Meter vom Arbeitspunkte entfernt gehalten werden.

8) Beim Laden eines Bohrloches soll immer nur ein loser Besatz (aus Sand oder Lehm) gemacht werden, die Patrone auch stets 2 Ctm. weniger im Durchmesser halten als das Bohrloch.

9) Nach Versagung eines Schusses soll erst nach Ablauf von 15 Minuten der Besatz vorsichtig und ungefähr nur zur Hälfte mittelst eines Löffelbohrers ausgekratzt und dann in das dadurch enstandene Loch eine neue, vielleicht kleinere Sprengladung eingeführt werden.

10) Der Arbeiter soll von dem Sprengöl nie etwas in den Mund bringen, obgleich es süss schmeckt, und sofort die Hautstellen, welche etwa mit Sprengöl bespritzt sind, mit Wasser abwaschen.

Zucker (*Saccharum*). Im technischen, ökonomischen und medicinischen Gebrauch giebt es mehrere Gattungen Zucker, welche mehr oder weniger im Geschmack ähnlich, aber physikalisch und chemisch wesentlich verschieden sind und im Handel verschiedene Kaufpreise haben.

Die Zuckerarten innerhalb der Grenzen dieser Schrift lassen sich in drei Abtheilungen schichten, in Saccharosen (Rohrzuckerarten), Glykosen (Traubenzuckerarten) und Milchzucker (Lactose).

Die Saccharosen oder Rohrzuckerarten werden selbst bei 100° C. durch die Lösungen der fixen Aetzkalien kaum verändert, reduciren unter dieser Temperatur kalische Kupferlösung nicht, disponiren im Contact mit Hefe schwierig zur Gährung, werden aber unter Einwirkung verdünnter Säuren in Glykose übergeführt. Sie lenken die Polarisationsebene nach rechts ab.

Unter Glykosen kann man die Zuckerarten zusammenfassen, welche weder Rohrzucker noch Milchzucker sind, wie Traubenzucker, Fruchtzucker, Krümelzucker, Invertzucker, Stärkezucker, Malzzucker, Glykose, Galactose, Harnzucker. Sie werden in einer Wärme bis zu 100° C. zersetzt, wirken auf kalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend und gehen mit Hefe leicht in die weinige Gährung über. Die Polarisationsebene drehen einige nach rechts (Dextrose), andere nach links (Levulose).

Milchzucker verhält sich gegen Hefe wie Rohrzucker, gegen Aetzalkalien in der Kälte ähnlich dem Rohrzucker, in der Wärme wie die Glykose, gegen kalische Kupferlösung ebenfalls wie Glykose. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt ihn in Galactose. Die Polarisationsebene dreht er nach rechts.

Rohrzucker (Saccharose, $C^{12}H^{11}O^{11}$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$) kommt im Pflanzenreich ziemlich häufig vor, wie in dem Zuckerrohr, den Runkelrüben, Moorrüben, dem Zuckerahorn, in Sorghum saccharatum, in den Palmen, im Johannesbrot, in Aprikosen, Erdbeeren, Orangen, Ananas und anderen süssen Früchten, häufig in Gesellschaft der Glykose. Eine gewisse Verschiedenheit scheint jedoch in den Rohrzuckern, je nach ihrer Abstammung, vorhanden zu sein. Dieselbe ist weniger chemisch erforscht, als sie durch den technischen Gebrauch erkannt wird. Im Handel macht man einen Unterschied zwischen Indischem Zucker (Zucker aus dem Zuckerrohr) und Rübenzucker (Zucker aus den Runkelrüben).

Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Rohrzuckers sind in Folgendem angegeben: Er krystallisirt in luftbeständigen, harten, durchsichtigen, schiefen, rhomboïdischen Prismen ohne Krystallwasser, welche beim Zerbrechen oder Zerstossen im Dunkeln leuchten, ein spec. Gew. von 1,606 haben, sich in $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser, mehr oder weniger in wässerigem Weingeist, je nach dem Wassergehalt und dem Wärmegrade desselben, lösen, aber unlöslich in absolutem Weingeist, Aether, Chloroform, kaltem Amylalkohohol, Benzin, Petroläther sind. Erhitzt bis zu 160° schmilzt er zu einer klaren dicken Flüssigkeit, erstarrt dann zu einer amorphen durchsichtigen Masse (Gerstenzucker), welche sich jedoch nach mehreren Tagen trübt und eine krystallinische Structur annimmt. In der erwähnten Wärme zerfällt der Rohrzucker nach *Gelis* in Saccharid und Traubenzucker ($2C^{12}H^{11}O^{11}$ zerfallen in $C^{12}H^{10}O^{10}$ [Saccharid] und $C^{12}H^{12}O^{12}$). Dieser geschmolzene Zucker ist nur zur Hälfte gährungsfähig, reducirt auch nur halb so viel kalische Kupferoxydlösung als Fruchtzucker und verhält sich bei der optischen Prüfung wie ein Gemenge von gleichen Theilen Saccharid und Traubenzucker. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird dieses Gemenge ganz in Traubenzucker (Glykose) übergeführt. Beim Erhitzen über 160°C geht der Rohrzucker ohne Verlust unter zunehmender Bräunung in Caramelan über und gegen 200° erhitzt zersetzt er sich unter theilweiser Abgabe von Wasser und Bildung geringer Mengen Essigsäure und Furfurol, welche sich verflüchtigen, und besteht sodann aus Caramelan, Caramelen und Caramelin. Noch weiter und stärker erhitzt (250°) giebt er unter Aufblähen und Verbreitung eines characteristischen Geruchs entzündliche Producte der trockenen Destillation (Aldehyd, Aceton, Essigsäure, Furfurol, Theer etc.) aus. Rohrzucker mit Aetzkalilauge oder Aetznatronlauge bis 100° C. erhitzt, bräunt sich nicht. Das entstehende Alkalisaccharat ist in Weingeist unlöslich. Zuckerlösung vermag reichliche Mengen Kalkhydrat zu lösen und geht mit diesem eine Verbindung (Kalksaccharat) ein, welche beim Erhitzen der Lösung dem Eiweis ähnlich coagulirt und sich abscheidet, beim Erkalten aber wiederum löst. Kalksaccharat ist in Weingeist nicht löslich.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen erwärmt er sich, wird schwarz unter Abscheidung von Kohle, Entwicklung von Schwefligsäure und Ameisensäure. In der Kälte entsteht eine gepaarte Säure.

Mit verdünnten Säuren (z. B. verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure *) im längeren Contact oder schneller in der Siedetemperatur wird der Rohrzucker unter Aufnahme eines Aequivalents Wassers in Invertzucker, ein Gemenge aus gleichen Theilen (Aequivalenten) Dextrose (Glykose) und Levulose (eines linksdrehenden Fruchtzuckers) verwandelt, welches Gemenge auch mit der Bezeichnung modificirter Rohrzucker belegt worden ist. Der Invertzucker ist linksdrehend. Hefe bewirkt langsam dieselbe Umwandlung des Rohrzuckers und dann erst die weinige Gährung, das Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure. Aus einer längeren Einwirkung kochender verdünnter Säuren resultiren Färbung der Flüssigkeit und die Bildung von Glucinsäure, Apoglucinsäure und Huminsubstanzen. Beim Kochen der Rohrzuckerlösung mit Chlorcalcium oder Salmiak entsteht ebenfalls Invertzucker.

Beim Behandeln mit Salpetersäure bis höchstens zu 60° C. liefert der Rohrzucker Zuckersäure (welche die Fällung des Eisenoxyds aus dessen Salzlösungen durch Alkalien verhindert). Beim Kochen mit Salpetersäure liefert er Oxalsäure.

Mit Chlornatrium geht der Rohrzucker eine krystallisirbare hygroskopische Verbindung ($NaCl,C^{12}H^{11}O^{11}$) ein.

Mit Zinnchlorid verwandelt er sich in eine schwarze Masse.

Ammoniakalische Bleiacetatlösung **) erzeugt in der Rohrzuckerlösung einen weissen, in kaltem Wasser unlöslichen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Dieses Bleisaccharat entsteht auch bei Fällung der Zuckerkalklösung mit Bleiacetatlösung oder beim Digeriren einer Zuckerlösung mit Bleioxyd.

Kalische Kupferlösung (Bd. I, S. 35) wird durch Saccharose selbst bei längerer Digestion in der Wärme des Wasserbades nicht verändert. Erst nach 5—10 Minuten langem Kochen tritt eine unmerkliche Abscheidung von rothem Kupferoxydul auf.

Kupferacetatlösung wird von der Saccharose auch bei längerem Kochen nicht verändert.

Ferridcyankalium in kalischer Lösung wird nicht zu Ferrocyankalium reducirt.

Ammonmolybdaenat in neutraler Lösung bleibt unverändert.

---

*) Es genügen auf circa 10 Grm. Rohrzucker, gelöst in 100 CC. destill. Wasser, 5 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 und 5 Wasser) oder 2,5 CC. 25proc. Salzsäure und ein 5 Minuten langes Kochen zur Umsetzung in Invertzucker.

**) Die ammoniakalische Bleiacetatlösung wird in der Weise ex tempore dargestellt, dass man einige CC. einer wässerigen Bleiacetatlösung tropfenweise mit Aetzammon versetzt, nach jedem Zusatze umschüttelnd, so lang die anfangs etwa entstehende Trübung wieder verschwindet. Eine bleibende Trübung wird durch Zusatz von etwas Bleiacetatlösung beseitigt.



Ammoniakalische Silbernitratlösung, mit Saccharoselösung bis zum Aufkochen erwärmt, wird nicht verändert, höchstens gelb gefärbt.

Die Rohrzuckerlösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Die specifische Drehkraft ist unabhängig von der Temperatur = 73,84°. Sie wird vermindert bei Gegenwart von Aetzkali und Alkalicarbonaten, nicht aber durch Weingeist.

Glykose, $C^{12}H^{12}O^{12}$ und $C^{12}H^{12}O^{12}+2HO$, ist für den Zweck der chemischen Untersuchung jede Zuckerart, welche sich weder den Saccharosen (dem Rohrzucker), noch dem Milchzucker anschliessen lässt. Hierher sind also die Zuckerarten zu setzen, welche als Traubenzucker, Fruchtzucker, Krümelzucker, Stärkezucker, Malzzucker, Invertzucker, Harnzucker unterschieden werden. Die Glykosen haben eine grosse Verbreitung in der Natur und werden besonders in Früchten angetroffen. Sie entstehen in den Fällen, wo Rohrzucker eine Veränderung erleidet, Glykoside zersetzt werden, verdünnte Säuren oder Diastas auf Stärkemehl, verdünnte Säuren auf Cellulose einwirken. Die Glykosen lassen sich in Dextrose (eigentliche Glykose oder krystallisationsfähige Glykose) und in Levulose (nicht krystallisationsfähige Glykose, Schleimzucker) schichten.

Dextrose oder die krystallisationsfähige Glykose krystallisirt weniger gut als Saccharose und bildet gewöhnlich warzenförmige oder blumenkohlähnliche krystallinische Häufchen, als welche sie dann 2 Aeq. Krystallwasser enthält, oder mikroskopische Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Die Krystallwasser haltende Dextrose verliert dieses Wasser bei 70—80° Wärme, nachdem sie vorher geschmolzen ist. Bei 140° verliert sie Wasser aus ihren Elementarbestandtheilen gebildet und geht zunächst in Glykosan, dann in Caramel über. Die trockene Destillation giebt dieselben Producte wie beim Rohrzucker.

Der Geschmack ist weniger süss als der des Rohrzuckers. In Wasser und wässerigem Weingeist ist sie im Ganzen leicht löslich, jedoch weniger löslich als Rohrzucker. Eine gesättigte wässrige Lösung hat ein specifisches Gewicht von 1,206 und enthält 45 Proc. wasserfreie Dextrose; 100 Th. kalter 90proc. Weingeist lösen 2 Th., in der Siedhitze 20 Th. Dextrose. Bei Vermischung der weingeistigen Lösung mit Aether scheidet die Dextrose als dicker Syrup aus. In kaltem absoluten Weingeist ist sie unlöslich, ebenso in Aether, Chloroform etc. 60 Th. heisser Amylalkohol lösen 1 Th. trockne Dextrose.

Mit Aetzalkalilauge oder Kalkmilch erwärmt, färbt sich Dextrose zunächst rothgelb und dann braun unter Bildung von Humussubstanz, obgleich sie mit den Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen eingeht. Diese zersetzen sich aber sehr leicht und sind daher schwer darzustellen.

Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt schwärzt sie sich nicht und bildet damit eine gepaarte Säure.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht geht die Dextrose in Humussubstanzen über.

Mit Chlornatrium giebt sie eine Verbindung $(NaCl, 2C^{12}H^{12}O^{12}) + 2HO$.

Mit Zinnchlorid verwandelt sie sich in eine schwarze Masse.

Ammoniakalische Bleiacetatlösung fällt ein Bleisaccharat, welches sich in der kalten Fällungsflüssigkeit leicht löst, beim Erhitzen bis zum Kochen sich aber abscheidet, bräunlichroth färbt und dann in der erkalteten Flüssigkeit fast nicht wieder löst.

Kalische Kupferlösung wird von der Dextrose nach kurzer Zeit der Mischung schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, unter Abscheidung von rothem Kupferoxydul. Beim Erwärmen erfolgt dieser Process sofort (Dextrin verhält sich ebenso).

Kupferacetatlösung wird in der Siedhitze in gleicher Weise reducirt (nicht durch Dextrin und Rohrzucker).

Ferridcyankalium in kalischer Lösung wird von der Dextrose zu Ferrocyankalium reducirt (nicht aber von Dextrin und Rohrzucker).

Ammonmolybdaenatlösung wird in der Siedhitze allmälig reducirt und die farblose Flüssigkeit färbt sich blau (nicht durch Dextrin und Rohrzucker.)

Ammoniakalische Silberlösung mit Dextrose bis zum Aufkochen erwärmt wird unter Abscheidung von grauschwarzem Silbermetall reducirt, ohne Ansatz eines Silberspiegels. (Dextrin verhält sich ebenso).

Jodlösung giebt mit Dextrose keine Farbenreaction.

Die wässrige Lösung der Dextrose lenkt die Polarisationsebene des Lichtstrahles nach rechts ab. Ihr Drehungsvermögen ist = 56°.

Levulose, unkrystallisirbarer Fruchtzucker, Schleimzucker, findet sich in Gesellschaft mit gleichviel Dextrose im Invertzucker, welcher aus dem Rohrzucker unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entsteht, sich ferner im Honig und im Zucker aus sauren Früchten findet. Aus dem Invertzucker stellt man sie nach *Dubrunfaut* dadurch her, dass man 10 Th. Invertzucker in 100 Th. Wasser löst und mit 6 Th. Kalkhydrat versetzt. Nach einiger Zeit wird die zu einem Brei erstarrte Masse abgepresst. Der feste Theil ist eine Verbindung der Levulose mit Kalkerde, der flüssige ist Dextrose, zum Theil an Kalkerde gebunden. Wird die Kalklevulose in Wasser zertheilt mit Kohlensäure behandelt, so scheidet Kalkcarbonat ab und Levulose geht in Lösung über.

Die Levulose bildet rein eine hygroskopische dickflüssige Substanz von einem süssen Geschmack, welcher zwischen dem des Rohrzuckers und der Dextrose liegt. Sie ist leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, schwerer in absolutem Weingeist löslich. Bis 100° erwärmt beginnt sie sich zu verändern, verliert bei 170° Wasserbestandtheile, wird zu Levulosan und giebt bei stärkerer Erhitzung dieselben Zersetzungsproducte wie die Dextrose. Mit Kalkhydrat bildet sie die Verbindung $3CaO,2C^{12}H^{12}O^{12}$.

Durch Einwirkung verdünnter Säuren wird die Levulose leichter zersetzt als die Dextrose, dagegen zeigt sie sich gegen die Einwirkung der Alkalien und auch der Hefe widerstandsfähiger. Wird Invertzucker mit Hefe in Gährung versetzt, so unterliegt zuerst die Dextrose der Umsetzung in Weingeist und Kohlensäure. Gegen chemische Reagentien verhält sich die Levulose der Dextrose gleich.

Levulose lenkt die Polarisationsebene bei 15° um 106° nach links

ab; das Maass der Ablenkung wird aber durch die Temperatur abgeändert, bei 90°C. beträgt sie z. B. 53°.

Besondere Reactionen auf Glykose sind 1) die *Franqui* und *van de Vyvère*'sche mittelst kalischer Wismuthlösung. Dieses Reagens wird in folgender Weise dargestellt:

In ein Kölbchen giebt man gleiche Theile (10 Grm.) des officinellen basisch salpetersauren Wismuthoxyds und Weinsäure nebst 80 Grm. destillirten Wassers, erwärmt und setzt so lange unter Umschütteln eine mässig concentrirte Aetzkalilösung hinzu, bis eine klare Lösung entsteht. Dann giebt man noch etwas Aetzkalilösung hinzu. Die Lösung lässt sich in einer mit polirtem Glasstopfen verschlossenen Flasche lange Zeit unverändert aufbewahren. Kalische Wismuthlösung verhält sich gegen arabisches Gummi und Dextrin, auch gegen Milchzucker ähnlich wie gegen Glykose. Behufs Prüfung einer Flüssigkeit auf Glykosegehalt, z. B. diabetischen Harns, füllt man damit ein etwas weites Reagirglas zu $^1/_5$ an, erhitzt, setzt dann mehrere Tropfen des Reagens hinzu und kocht einige Minuten. Es tritt eine tief braune, zuletzt schwarzbraune Färbung der kochenden Flüssigkeit ein, als Zeichen der Gegenwart von Glykose. In der Ruhe setzt sich das reducirte Wismuth in Form eines schwarzen Pulvers ab.

Obgleich diese Reaction so charakteristisch ist, dass sie kaum verwechselt werden kann, so ist dennoch bei Harnuntersuchung, um dem Irrthume auszuweichen, darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Harn Schwefelwasserstoff enthalten kann, welcher die Bildung von schwarzem Schwefelwismuth veranlassen würde. Einige Tropfen Bleiessig würden die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs sofort bestätigen. Ebenso kann ein albuminuröser Harn eine Bräunung und Trübung und die Entstehung von Schwefelwismuth veranlassen. Eine Portion des Harns ist also vor der Prüfung auf Glykose zuvor auch mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure zu versetzen, aufzukochen und im Falle eines entstandenen Coagulums zu filtriren.

2) Wismuthsubnitrat bei Gegenwart von Natroncarbonat nach *R. Böttger*. Versetzt man eine Glykoselösung mit gleichviel concentrirter Natroncarbonatlösung und etwas Wismuthsubnitrat und kocht zwei Minuten lang, so findet Reduction und Schwärzung des weissen Wismuthoxyds statt.

Milchzucker, Lactose, $C^{12}H^{11}O^{11}+HO$, ist ein Bestandtheil der Milch der Säugethiere und nach Abscheidung des Caseïns mit verdünnter Schwefelsäure in den Molken enthalten. Er schiesst aus seiner concentrirten Lösung in farblosen durchscheinenden harten rhombischen Krystallen von 1,53 spec. Gew. an, welche in 6 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in $2^1/_2$ Th. heissem Wasser, nicht aber in starkem Weingeist, Aether etc. löslich sind. Beim Erhitzen bis auf 150° verliert er sein Krystallwasser und wird bei 175° zu Lactocaramel, welcher aus zwei verschiedenen rechtsdrehenden Zuckerarten besteht. Bei weiterer Erhitzung giebt er die Zersetzungsproducte des Rohrzuckers aus.

Durch längeres Kochen seiner wässrigen Lösung, schneller durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Lösungen organischer

Säuren, wird er in Galactose ($C^{12}H^{12}O^{12}$) verwandelt und in seinem Drehungsvermögen modificirt. Galactose unterscheidet sich vom Milchzucker in so fern, dass sie sich durch Hefe direct in Gährung versetzen lässt und sich dabei in Weingeist und Kohlensäure umsetzt.

Die Lösungen der fixen Aetzalkalien verändern den Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur nicht, dieser geht mit ihnen sogar Verbindungen ein, welche in Weingeist nicht löslich sind, beim Erwärmen bis zu 100° sich aber bräunen. Kalkhydrat erzeugt eine in Wasser lösliche, in Weingeist aber unlösliche Verbindung. Ueberschüssiges Kalkhydrat fällt eine schwerlösliche basische Verbindung.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt verkohlend, besonders beim Erwärmen.

Verdünnte Schwefelsäure verwandelt ihn in Galactose (vergleiche oben).

Bierhefe vermag die Milchzuckerlösung nicht in Gährung zu versetzen, wofern die Gegenwart gewisser thierischer Substanzen nicht zuvor eine Umwandlung in Galactose veranlasst.

Mit Chlornatrium geht der Milchzucker keine Verbindung ein.

Ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugt in der Milchzuckerlösung kaum eine weisse Fällung. Eine solche verschwindet auf Zusatz von mehr Wasser, kommt auch beim Kochen nicht wieder zum Vorschein, die farblose Flüssigkeit färbt sich aber dann röthlichbraun. Bei Digestionswärme löst Milchzuckerlösung Bleioxyd und bildet damit eine in Wasser lösliche und eine darin unlösliche Verbindung.

Kalische Kupferlösung (Bd. I, S. 35) wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, in der Wärme sofort unter Abscheidung von rothem Kupferoxydul reducirt.

Kupferacetatlösung wird erst nach längerem Kochen mit der Milchzuckerlösung schwach oder nur zu einem geringen Theile reducirt.

Ammonmolybdaenatlösung wird vom Milchzucker selbst nach dem Kochen nicht verändert und kaum angedeutet bläulich gefärbt.

Ammoniakalische Silbernitratlösung, mit Milchzuckerlösung bis zum Aufkochen erhitzt, wird reducirt unter Abscheidung von grauschwarzem Silber, aber unter Ansatz eines hellgrauen Metallspiegels.

Milchzuckerlösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, und es beträgt die specifische Drehkraft +59,3°. Frische Milchzuckerlösungen haben eine um $^3/_8$ grösere Drehkraft, welche aber beim Stehen der Lösung langsam, bei 100°C. schnell abnimmt, bis sie constant =59,3° ist.

Bestimmung und Wägung der Zuckerarten lassen sich auf mechanischem, physikalischem und chemischem Wege bewerkstelligen.

I. Die Wägung auf mechanischem Wege besteht in der Extraction

einer zuckerhaltigen Substanz, je nach der Natur dieser letzteren, mit destillirtem Wasser oder unter Digestionswärme mit einem 60—70 proc. Weingeist, und Eindampfen des Auszuges zur Trockne, Zerreiben des trocknen Verdampfungsrückstandes zu Pulver, Auswaschen dieses Pulvers mit absolutem Weingeist oder einer Mischung aus 3 Th. absolutem Weingeist und 1 Th. absolutem Aether, Trocknen des Pulvers bei circa 50° C. und Wägen.

II. Die Wägung des Zuckers aus dem specifischen Gewicht seiner wässerigen Lösung giebt nur dann ziemlich genaue Resultate, wenn sie nur Zucker enthält.

Tabelle

der specifischen Gewichte der Zuckerlösungen
und der Lösungen des trocknen Malzextracts nach Balling.

(Temperatur 17,5° C.)

Zucker-Procente.	Spec. Gew.	Zucker-Procente.	Spec. Gew.	Zucker-Procente.	Spec. Gew.
0	1.0000	26	1.1106	52	1.2441
1	1.0040	27	1.1153	53	1.2497
2	1.0080	28	1.1200	54	1.2553
3	1.0120	29	1.1247	55	1.2610
4	1.0160	30	1.1295	56	1.2667
5	1.0200	31	1.1343	57	1.2725
6	1.0240	32	1.1391	58	1.2783
7	1.0281	33	1.1440	59	1.2841
8	1.0322	34	1.1490	60	1.2900
9	1.0363	35	1 1540	61	1.2959
10	1.0404	36	1.1590	62	1.3019
11	1.0446	37	1.1641	63	1.3079
12	1.0488	38	1.1692	64	1.3139
13	1.0530	39	1.1743	65	1.3190
14	1.0572	40	1.1794	66	1.3260
15	1.0614	41	1.1846	67	1.3321
16	1.0657	42	1.1898	68	1.3383
17	1.0700	43	1.1951	69	1.3445
18	1.0744	44	1.2004	70	1.3507
19	1.0788	45	1.2057	71	1.3570
20	1.0832	46	1.2111	72	1.3633
21	1.0877	47	1.2165	73	1.3696
22	1.0922	48	1.2219	74	1.3760
23	1.0967	49	1.2274	75	1.3824
24	1.1013	50	1.2329	75·35	1.3847
25	1.1059	51	1.2385		

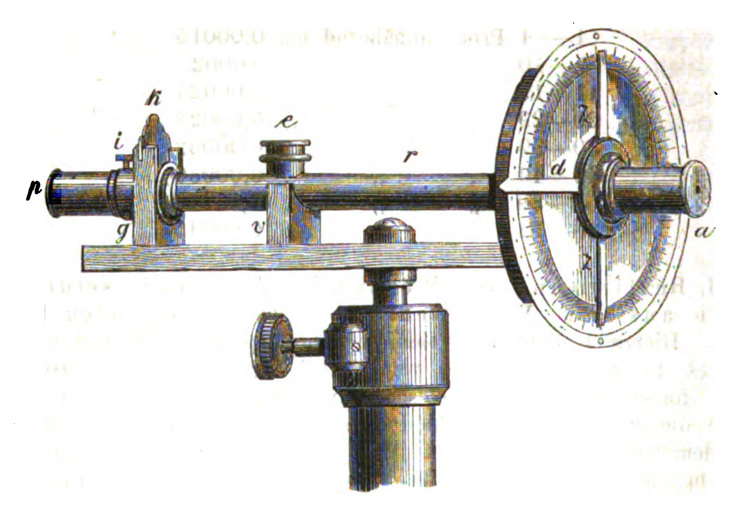
Das specifische Gewicht vermindert oder vergrössert sich bei Zunahme oder Abnahme der Temperatur um 1° C. bei einem Gehalt von

1— 4	Proc.	annähernd um	0,00015
5—10	"	" "	0,0002
11—19	"	" "	0,00025
20—29	"	" "	0,00028
30—39	"	" "	0,00032
40—49	"	" "	0,00036
50—59	"	" "	0,0004
60—72	"	" "	0,00045

III. **Bestimmung und Wägung des Zuckers in seinen Lösungen aus dem Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl.** Hierzu bedient man sich der Circumpolarisationsapparate, von denen es mehrere giebt, wie von *Mitscherlich*, *Ventzke-Soleil*. Am meisten findet der *Mitscherlich*'sche Apparat Anwendung, weil er der billigste dieser Apparate ist. In der folgenden Abbildung ist er in seiner Form dem Auge vergegenwärtigt. Wie aus der Theorie der Circumpolarisation bekannt ist, haben gewisse Substanzen in ihrer klaren Lösung das Vermögen die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, und zwar entweder nach rechts oder nach links, oder es geht ihnen dies Vermögen ab, und sie sind optisch inactiv. Das specifische Drehungsvermögen einer (optisch-activen) Substanz ist eine bestimmte Grösse und dient daher zu ihrer Charakteristik. Andererseits ergiebt sich, dass das Drehungsvermögen der Lösung einer optisch-activen Substanz dem Gehalte der Lösung proportional ist, so dass aus der Grösse des Drehungsvermögens sich der Procentgehalt der Lösung berechnen lässt.

Auf einem Stativ von Metall oder Holz ruht eine horizontale Holzschiene, auf welcher bei *a* und *p* *Nicol*'sche Prismen (Nicols) angebracht sind, von welchen dasjenige bei *p*, Polarisator genannt, in eine Metallhülse gefasst ist und durch eine Schraube (*i*) festgestellt werden kann. Vor diesem letzteren befindet sich noch eine Combination von zwei rechts und links drehenden Plättchen aus Quarz (*double plaque*) oder eine planconvexe Glaslinse eingesetzt. Der Nicol bei *a*, der Ocularnicol oder Analysator, ist fest in das Ocularrohr eingesetzt und mit der Handhabe *d* und dem Zeiger *z*, welcher gewöhnlich noch mit einem Nonius versehen ist, in fester Verbindung. Die hinter Zeiger und Handhabe liegende Metallscheibe mit Kreistheilung steht fest, so dass der daran laufende Zeiger den Drehungswinkel, die Ablenkung der Polarisationsebene, mit Sicherheit angiebt. In der Gabel *g*, vermittelst des Schiebers *k*, gewinnt die Hülse des Polarisators eine gesicherte Lage, welche gestattet, den Polarisator um seine Axe zu drehen und ihn dann in der gewünschten Lage durch die Schraube *i* festzuhalten. Zwischen beide Nicols wird das Rohr *r* mit der zu prüfenden Flüssigkeit eingesetzt. Dieses Rohr besteht aus Glas, in eine Messinghülse eingeschlossen, oder auch aus Messing und auf der Innenwand mit gutem Kopallack oder Firniss überzogen. An den Enden ist das Rohr mit Glasplättchen, welche eingeschraubt werden, dicht geschlossen. Behufs

Fig. 30.



Mitscherlich'scher Polarisationsapparat.

Füllung des Rohres wird ein Glasplättchen abgenommen, das Rohr mit der Flüssigkeit bis zum äussersten Rande gefüllt, und nach einigen Minuten das Glasplättchen wieder eingeschraubt, so jedoch, dass nicht das geringste Luftbläschen in das Rohr eintritt. Die Erreichung dieses letzteren Umstandes hat seine Schwierigkeit, weshalb die Füllung sicherer durch ein Eingussröhrchen *e* geschieht. Die Länge des Rohres, welches theilweise durch den gabligen Aufsatz *v* gehalten wird, beträgt genau 200 Millimeter oder 20 Ctm.

Beim Gebrauch des Circumpolarisationsapparates stellt man circa 4 Centimeter entfernt vom Polarisator *p* eine Oel- oder Petroleumflamme aus einem Rundbrenner und eingeschlossen von einem an dem Saume der Flamme sich verengenden Glascylinder. Um von aussen zudringendes Licht abzuhalten, umgiebt man den Glascylinder mit einem Thon- oder Schwarzblechcylinder, welcher in der Höhe der Flamme einen mit Tubus versehenen Ausschnitt hat. In die Mündung des Tubus setzt man die Metallhülse des Polarisators (*p*) ein.

Zum Gebrauch stellt man zuerst die brennende Lampe an ihren Platz, dann das Prisma *a* unter Fortrücken des Hebels *d* so, dass der Zeiger *z* auf 0° hinweist. Dann blickt man durch *a* nach der Lampenflamme und stellt die Hülse des Polarisators *p* unter Drehung um ihre Axe, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes die gleiche Uebergangsfarbe, roth oder blau, zeigen. Der Apparat ist gut eingestellt, wenn ein zarter schwarzer verticaler Streif (als Zeichen, dass beide Nicols gekreuzte Stellung haben) das umgekehrte in der Mitte des Gesichtsfeldes liegende Bild der Flamme halbirt und die Zeiger an der Kreistheilung auf 0° oder 180° gestellt

sind. Nun stellt man den Polarisatornicol mittelst der Schraube *i* fest und schaltet das mit der Lösung irgend eines Körpers gefüllte Rohr *r* zwischen beide Nicols ein. Zeigt nun das Gesichtsfeld dieselbe Uebergangsfarbe oder ist der schwarze Streif unverrückt in dessen Mitte, so ist der Körper nicht circumpolarisirend oder optisch-inactiv. Ist das Gesichtfeld heller oder von andrer Farbe, der vorhin verticale schwarze Streif verrückt und nicht mehr in der Mitte, so ist der Körper circumpolarisirend. Man sucht nun durch Drehung des Analysatornicols vermittelst der Handhabe *d* die Uebergangsfarbe aus Blau und Roth in die Mitte des Gesichtsfeldes oder die vertical-halbirende Stellung des zarten schwarzen Streifens auf dem Gesichtsfelde wiederum herzustellen. Gelingt dies durch Drehung des Analysators nach rechts oder nach links, so ist der Körper rechts drehend (+) oder links drehend (—). Ist die gesuchte Beschaffenheit des Gesichtsfeldes erreicht, so hält man mit der Bewegung der Handhabe *d* inne und liest der Deutung des Zeigers z folgend Grad und Minute am Gradbogen ab. Bei der Drehung treten auf dem Gesichtsfelde verschiedene Farben, z. B. bei der Drehung nach rechts erst Gelb, dann Grün, Blau, Violett und Roth auf.

Zur Bestimmung der specifischen Drehung ([*a*]j) eines Körpers gehört eine Lösung desselben, deren Gehalt im Gramme ausgedrückt für 1 CC. Flüssigkeit ermittelt ist, ferner das Temperaturmaass und die Länge des Beobachtungsrohres (*r*). Hat man die Drehung = *a* gefunden, ist die Länge des Beobachtungsrohres = 1 in Decimeter ausgedrückt, der Gehalt in 1 CC. Flüssigkeit von dem circumpolarisirenden Körper = p, so ist die specifische Drehung für 1 Grm. des circumpolarisirenden Körpers in 1 CC. Flüssigkeit bei 1 Decimeter Länge des Beobachtungsrohres für gelbes Licht

$$(a)j = \pm \frac{a}{p\ 1}$$

Hätte man z. B. eine Lösung von 100 CC. mit 30 Gm. Zucker-Gehalt oder 0,3 Gm. Zucker in 1 CC. Lösung in der 2 Decimeter langen Beobachtungsröhre den Analysator um 44,3° nach rechts drehen müssen, so ist die specifische Drehung dieses Zuckers für gelbes Licht ([*a*]j =) 73,84, denn

$$\frac{44,3}{0,3 \times 2} = 73,84.$$

Durch Experiment ist festgestellt, dass 100 CC. einer wässrigen Lösung von 30 Gm. reinem Rohrzucker in einer 2 Dcm. oder 200 Mm. dicken Schicht einen Drehungswinkel von 40° nach rechts erfordern, um ein zur Hälfte blau, zur Hälfte violett gefärbtes Gesichtsfeld zur Erscheinung zu bringen. Eine Lösung von 1 Grm. Rohrzucker in 100 CC. Wasser würde demnach einen Drehungswinkel von 1,333° $\left(\frac{40}{30} = 1,3333\right)$ erfordern.

Hätte man eine Zuckerlösung mit einer Drehung von 36°, so wäre ihr Gehalt in 100 CC. = 27 Grm. Zucker. (40 : 36 = 30 : x = 27 oder

$\frac{36}{1,33333} = 27$). Will man die Gewichtsmenge des Zuckers in einer Gewichtsmenge der Lösung bestimmen, so zieht man das specif. Gewicht der Lösung heran. Man habe z. B. das spec. Gew. der Zuckerlösung von einer Drehung nach rechts um 36° zu 1,106 gefunden, d. h. jene 100 CC. Lösung wiegen 110,6 Grm., so wären auch in dieser Menge der Lösung (110,6 : 27 = 100 : x =) 24,4 Proc. reiner Zucker enthalten.

Im Safte der Runkelrüben, der Früchte etc. begleiten den Zucker Stoffe, welche die Drehungskraft wesentlich modificiren. Anderseits kann zu der Prüfung in dem Polarisationsapparat nur eine völlig klare, möglichst farblose Flüssigkeit zur Verwendung kommen. Die Fällung jener Stoffe und die Klärung des Zuckersaftes geschieht mittelst Bleiessigs.*)

(Fortsetzung S. 358.)

Vergleichende Tabelle

der direkt abgelesenen Grade und der wegen Bleiessigzusatzes corrigirten Grade mit Angabe des Zuckergehaltes in 100 CC. und 100 Grm. des Runkelrübensaftes, von *Frese.*

Abgelesene Grade	Corrigirte Grade	Volumen-procente Zucker	Spec. Gewicht der Lösung	Gewichts-procente Zucker
8	8,8	6,6	1,0255	6,44
8,25	9,07	6,8	0263	6,63
8,50	9,35	7,01	0271	6,83
8,75	9,62	7,22	0279	7,02
9	9,90	7,43	0287	7,22
9,25	10,17	7,63	0295	7,41
9,50	10,45	7,84	0303	7,61
9,75	10,72	8,04	0311	7,80
10	11,00	8,25	0319	7,99
10,25	11,27	8,45	0326	8,18
10,50	11,55	8,66	0335	8,38
10,75	11,82	8,87	0343	8,58
11	12,10	9,08	0351	8,77
11,25	12,37	9,28	0358	8,96
11,50	12,65	9,49	0366	9,15
11,75	12,92	9,69	0374	9,34
12	13,20	9,90	0382	9,54
12,25	13,47	10,10	0390	9,72
12,50	13,75	10,31	0398	9,92
12,75	14,02	10,52	0406	10,11
13	14,30	10,73	1,0414	10,30

*) Um eine klare polarisationsfähige Zuckerlösung darzustellen, empfiehlt Dr. Scheibler Thonerdehydrat als feuchte Masse, gefällt aus Alaun oder Thonerdesulfat durch Ammon und Auswaschen mit Wasser, mit der Zuckerlösung zu mischen, zu durchschütteln und dann der Filtration zu unterwerfen.

Abgelesene Grade	Corrigirte Grade	Volumen-procente Zucker	Spec. Gewicht der Lösung	Gewichts-procente Zucker
13,25	14,57	10,93	1,0422	10,49
13,50	14,85	11,14	0431	10,68
13,75	15,12	11,34	0438	10,86
14	15,40	11,55	0445	11,06
14,25	15,67	11,75	0453	11,24
14,50	15,95	11,96	0461	11,43
14,75	16,22	12,17	0469	11,62
15	16,50	12,38	0477	11,82
15,25	16,77	12,58	0485	11,99
15,50	17,05	12,79	0493	12,19
15,75	17,32	12,99	0501	12,37
16	17,60	13,20	0509	12,56
16,25	17,87	13,40	0517	12,74
16,50	18,15	13,61	0524	12,93
16,75	18,42	13,82	0533	13,12
17	18,70	14,03	0541	13,31
17,25	18,97	14,23	0548	13,49
17,50	19,25	14,44	0556	13,68
17,75	19,52	14,64	0564	13,86
18	19,80	14,85	0572	14,04
18,25	20,07	15,05	0580	14,23
18,50	20,35	15,26	0588	14,41
18,75	20,62	15,47	0596	14,60
19	20,90	15,68	0604	14,79
19,25	21,17	15,88	0611	14,97
19,50	21,45	16,09	0619	15,15
19,75	21,72	16,29	0627	15,33
20	22,00	16,50	0635	15,51
20,25	22,27	16,70	0643	15,69
20,50	22,55	16,91	0651	15,88
20,75	22,82	17,12	0660	16,06
21	23,10	17,33	0667	16,24
21,25	23,37	17,53	0674	16,42
21,50	23,65	17,74	0682	16,61
21,75	23,92	17,94	0690	16,78
22	24,20	18,15	0698	16,97
22,25	24,47	18,35	0706	17,14
22,50	24,75	18,56	0714	17,32
22,75	25,02	18,77	0722	17,51
23	25,30	18,98	0729	17,69
23,25	25,57	19,18	0738	17,86
23,50	25,85	19,39	0746	18,04
23,75	26,12	19,59	1,0753	18,22

100 CC. des Zuckersaftes versetzt man mit 10 CC. Bleiessig, schüttelt um, lässt 15 Minuten absetzen und filtrirt. Hierdurch hat die Zuckerlösung eine Verdünnung erfahren und muss ihr Drehungswinkel einer Correctur unterworfen werden. Hätten z. B. 100 CC. Zuckerlösung nach dem Versetzen mit 10 CC. Bleiessig und filtrirt einen Drehungswinkel von 23° ergeben, so hat diese letztere Zahl nur eine Beziehung zu dem Gehalt von 110 CC. Nach dem Ansatze von 100 : 110 = 23 : x (= 25,3) ist 25,3° der Drehungswinkel für die Zuckerlösung vor dem Zusatze des Bleiessigs. Diese Zahl nennt man den corrigirten Grad.

Eine Modification erfährt das Maass der Rechtsdrehung des Rohrzuckers in einem Pflanzensafte oder Fruchtsafte, wenn darin auch Invertzucker, Glykose, Levulose, Dextrin etc. gegenwärtig sind.

Der Circumpolarisationsapparat von *Ventzke-Soleil* (*Ventzke-Soleil*'scher Saccharimeter) giebt genauere Resultate, ist aber complicirter in seiner Einrichtung und auch doppelt so theuer als der *Mitscherlich*'sche Apparat. Den Gebrauch desselben hier anzugeben und zu erklären, wäre überflüssig, da diesem Instrumente beim Einkauf auch eine Gebrauchsanweisung beigelegt ist. Es wird in Beziehung zu diesem Instrumente genügen die *Bentzke*'sche Vergleichungstabelle auf Seite 359 folgen zu lassen.

Vergleichung der Grade der verschiedenen Polarisationsinstrumente.

1° Mitscherlich	=	0,75	Grm.	Rohrzucker in 100 CC.
1° Soleil	=	0,16147	Grm.	„ „ 100 CC.
1° Ventzke-Soleil	=	0,26048	Grm.	„ „ 100 CC.
1° Mitscherlich	=	4,645°	Soleil	
1° Mitscherlich	=	2,879°	Ventzke-Soleil.	
1° Ventzke-Soleil	=	0,347°	Mitscherlich	
1° Soleil	=	0,215°	Mitscherlich	
1° Soleil	=	0,62°	Ventzke-Soleil	
1° Ventzke-Soleil		1,618°	Soleil.	

Polarisationsmikroskop. Die theuren Polarisationsinstrumente hat man in neuerer Zeit bei Prüfung des diabetischen Harns dadurch zu ersetzen gesucht, dass man das mit *Nicol*'schen Prismen versehene Mikroskop von Ocular und Objectiv befreit und dem Mikroskoptubus oder einem besonderen passenden Tubus eine oben und unten geschlossene Glasröhre, total gefüllt mit der zu prüfenden klaren Zuckerlösung, einsetzt.

Nachdem der Polarisator in das Loch des Objecttisches eingesetzt, der Beleuchtungsspiegel wie bei jeder gewöhnlichen mikroskopischen Beobachtung gestellt ist und dann Objectiv und Ocular abgenommen sind, setzt man den Analysator auf und dreht diesen allmälig um seine Axe, bis man an einen Punkt angelangt ist, an welchem beide Hälften des Gesichtsfeldes gleichmässig intensiv und gleichfarbig (z. B. blau) erscheinen. Dieser sogenannte neutrale Punkt, wird genau erforscht und an einer mit einer Kreistheilung correspondirenden Skala, welche sich im Umfange des Analysators befindet, bemerkt. Hierauf stellt oder hängt man nach Wegnahme des Analysators in den Mikroskoptubus eine unten dicht durch eine ebene Glasplatte geschlossene Glasröhre in der Weise, dass ihre Axe

Tabelle

zur Vergleichung der am Soleil'schen Polarisations-Instrumente gefundenen Grade mit dem entsprechenden Zuckergehalt.

Nach Bentzke. (Bentzke's Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsinstr.)

Grade.	Procente ohne Bleiessig.	Procente mit Bleiessig.	Grade.	Procente ohne Bleiessig.	Procente mit Bleiessig.	Grade.	Procente ohne Bleiessig.	Procente mit Bleiessig.
1	0.26	0.29	38	9.55	10.51	75	18.19	20.01
2	0.53	0.58	39	9.77	10.75	76	18.40	20.24
3	0.79	0.87	40	10.03	11.03	77	18.65	20.52
4	1.05	1.16	41	10.25	11.28	78	18.85	20.74
5	1.29	1.42	42	10.50	11.55	79	19.10	21.01
6	1.55	1.71	43	10.75	11.83	80	19.31	21.24
7	1.82	2.00	44	10.98	12.08	81	19.55	21.51
8	2.08	2.29	45	11.22	12.34	82	19.79	21.77
9	2.32	2.55	46	11.46	12.61	83	20.00	22.00
10	2.58	2.84	47	11.71	12.88	84	20.24	22.26
11	2.84	3.12	48	11.93	13.12	85	20.43	22.47
12	3.10	3.41	49	12.17	13.39	86	20.67	22.74
13	3.35	3.69	50	12.40	13.64	87	20.88	22.97
14	3.60	3.96	51	12.65	13.92	88	21.12	23.23
15	3.85	4.24	52	12.88	14.17	89	21.31	23.44
16	4.10	4.51	53	13.12	14.43	90	21.55	23.71
17	4.35	4.79	54	13.33	14.66	91	21.79	23.97
18	4.60	5.06	55	13.57	14.93	92	22.00	24.20
19	4.85	5.34	56	13.78	15.16	93	22.17	24.39
20	5.10	5.61	57	14.02	15.42	94	22.43	24.67
21	5.35	5.89	58	14.27	15.70	95	22.66	24.93
22	5.60	6.16	59	14.41	15.85	96	22.87	25.16
23	5.85	6.44	60	14.75	16.23	97	23.10	25.41
24	6.10	6.71	61	14.95	16.45	98	23.27	25.60
25	6.35	6.99	62	15.20	16.72	99	23.52	25.87
26	6.60	7.26	63	15.48	16.97	100	23.68	26.05
27	6.85	7.54	64	15.67	17.24			
28	7.10	7.81	65	15.90	17.49			
29	7.32	8.05	66	16.15	17.77	0.1	0.02	0.03
30	7.58	8.34	67	16.35	17.99	0.2	0.05	0.06
31	7.82	8.60	68	16.60	18.26	0.3	0.07	0.08
32	8.08	8.89	69	16.81	18.49	0.4	0.10	0.11
33	8.30	9.13	70	17.05	18.76	0.5	0.13	0.14
34	8.55	9.41	71	17.30	19.03	0.6	0.15	0.17
35	8.80	9.68	72	17.50	19.25	0.7	0.18	0.20
36	9.05	9.96	73	17.74	19.51	0.8	0.21	0.23
37	9.30	10.23	74	17.95	19.75	0.9	0.24	0.26

zugleich in der Axe des Mikroskopes liegt. In diese Glasröhre giesst man nun die klare filtrirte Zuckerlösung und bedeckt sie mit einer Glasplatte. Die Glasröhre muss so gefüllt und so bedeckt sein, dass sich zwischen Glasplatte und der Flüssigkeit auch nicht eine Spur eines Luftbläschens befindet. Da man die Glasröhre also übervoll füllen muss, so umwickelt man sie mit Fliesspapier, damit das etwa überlaufende von demselben aufgesogen wird. Nach dieser Vorrichtung wird der Analysator wieder aufgesetzt und gedreht, bis das Auge wiederum denselben neutralen Punkt, d. h. gleiche Intensität und Farben auf beiden Hälften des Gesichtsfeldes, beobachtet. Die Stellung der Skale zur Kreistheilung wird nun eine andere sein. Je nachdem die Glasröhre eine rechts oder links drehende Flüssigkeit enthält, wird die Differenz in einer Drehung nach rechts oder links bestehen. Die Differenz entspricht dem Gehalt der Flüssigkeit an Substanz in Bezug zur Länge der Glasröhre. Ist die Polarisation (Circumpolarisation) so abgemessen, dass jeder Strich der Skale z. B. 1 Proc. Zucker angiebt, so hat man nur nöthig die Striche der Skale innerhalb der Divergenz abzuzählen. Gewöhnlich ist dem Instrument eine Tabelle beigegeben oder man entwirft eine solche, indem man Flüssigkeiten mit bestimmtem Gehalte prüft.

Die zu prüfenden Flüssigkeiten müssen völlig klar sein. Ein diabetischer Harn, welcher durch Filtration nicht klar wird, muss entweder mit thierischer Kohle behandelt oder zuvor mit Bleiessig ausgefällt werden. Ein Gehalt an Albumin ist nothwendig zu entfernen, denn diese Substanz lenkt nach links ab. Hätte man z. B. 100 CC. albuminösen Harn, so würde man denselben mit Essigsäure versetzen, aufkochen, filtriren, und das Filter so lange mit Wasser nachwaschen, bis 100 CC. Filtrat erreicht wären.

Auf sehr grosse Genauigkeit in den Resultaten ist wohl nur in den seltensten Fällen zu rechnen, jedenfalls wird diese Vorrichtung bei der Untersuchung diabetischen Harnes genügen. Der Fehler beträgt circa 0,5 Proc.

IV. **Bestimmung des Zuckers mittelst kalischer Kupferlösung** (Methode von *Trommer*, *Fehling*, *Barreswill*). Dieselbe ist schon im I. Bande, S. 27. unter der Ueberschrift **kalische Normalkupferlösung** ausreichend beschrieben und kann dort nachgesehen werden. Es ist hier noch daran zu erinnern, dass Rohrzucker auf diese Lösung nicht reducirend wirkt und behufs seiner Bestimmung mittelst dieser Methode durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zuvor in Glykose übergeführt werden muss. Zur quantitativen Bestimmung des Rohrzuckers neben Glykose verfährt man in folgender Weise: Man bestimmt zunächst in der verdünnten Zuckerlösung (wie S. 27, Bd. I. angegeben ist) unter Erwärmen bis auf 60—70° die Glykosemenge, dann macht man ein anderes bestimmtes Volum der verdünnten Zuckerlösung mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer, kocht einige Minuten im offenen. Porcellangefäss bis auf das verwendete Volum Zuckerlösung ein und bestimmt nun wiederum den Zuckergehalt der kochendheissen Flüssigkeit mittelst kalischer Kupferlösung. Die Differenz des in beiden Bestimmungen gefundenen

Zuckergehalts entspricht der Menge des gegenwärtig gewesenen Rohrzuckers.

1000 CC. der S. 27, Bd. I, angegebenen kalischen Kupferlösung werden durch 5 Grm. Glykose zersetzt oder reducirt, oder 10 CC. der kalischen Kupferlösung durch 0,05 Centig. Glykose. Die Menge der Glykose multiplicirt mit 0,95 ergiebt die entsprechende Menge Rohrzucker.

Milchzucker reducirt das Kupferoxyd in einem andern Mengenverhältniss als Glykose und zwar werden 1000 CC. der kalischen Kupferlösung durch 6,66 Grm. krystall. Milchzucker reducirt oder 10 CC. der kalischen Kupferlösung durch 0,0666 Grm. Milchzucker. Wird dagegen der Milchzucker durch 15 Minuten lange Kochung mit verdünnter Schwefelsäure in Galactose übergeführt, so ist die Reduction von demselben Maasse wie durch Glykose, d. h. 0,05 Grm. der gefundenen Galactose oder Glykose sind = 0,05 Grm. Milchzucker.

Nach *Friedrich Weil* versetzt man die Glykoselösung mit einer bestimmten Menge überschüssiger kalischer Kupferlösung, so dass nach beendigter Reaction die vom Kupferoxydul durch Filtration gesonderte Flüssigkeit noch blau gefärbt erscheint. Nach dem Ansäuern dieser Flüssigkeit mit Salzsäure bestimmt man das darin gelöste Kupfer mit Zinnchlorürlösung (vergl. Bd. I, S. 338) maassanalytisch und zieht die hier gefundene Kupfermenge von der Gesammtmenge des als kalische Kupferlösung verwendeten Kupfers ab. 317 Kupfermetall entsprechen 180 Glykose (C^{12} H^{12} O^{12}) oder 171 Rohrzucker (C^{12} H^{11} O^{11}).

V. Bestimmung des Zuckers mittest alkalischer Quecksilbercyanidlösung; *Knapp*'sche Methode. Dieselbe beruht in der Reduction gedachter Lösung durch Glykose, nicht aber durch Saccharose, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Das Reagens bereitet man wie folgt:

Man löst 10 (zehn) Grm. reines trockenes Cyanquecksilber in destill. Wasser, setzt 100 CC. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. hinzu und verdünnt bis zu 1000 CC.

Käuflicher Traubenzucker wird erst bei 100° getrocknet, dann durch langes Kochen absoluter Alkohol damit gesättigt und die Krystalle, die sich beim Erkalten ausscheiden, zur Titerstellung verwendet. Es ist ermittelt, dass 400 Mgrm. Cyanquecksilber durch 100 Mgrm. wasserfreien Traubenzucker in alkalischer Lösung beim Sieden reducirt werden.

Die Titrirung wird ganz wie bei der *Fehling*'schen Probe ausgeführt; man giebt 40 CC. der Quecksilbercyanidlösung in einer Porcellanschale zum Sieden und lässt die etwa halbprocentige Zuckerlösung zufliessen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. Die dazu verbrauchte Zuckerlösung hat einen Gehalt von 100 Mgrm. (0,1 Grm.) Traubenzucker.

Beim Zugiessen der Zuckerlösung zur kochenden alkalischen Quecksilbercyanidlösung wird die Mischung sogleich trübe, sie klärt sich jedoch gegen das Ende der Operation und wird etwas gelblich.

Zur Beurtheilung des Verlaufes der Operation bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Stück feines Filtrirpapier, innerhalb eines Bechergläschens in welchem sich etwas Schwefelammonium

befindet. So lange noch Quecksilbercyanid in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Fleck.

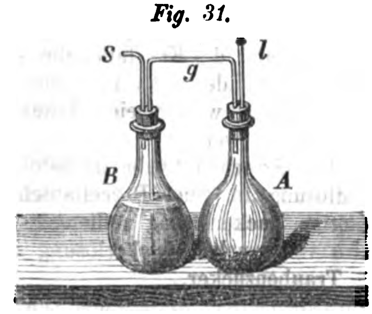
Der Schluss der Operation wird erkannt, wenn ein solcher Fleck sich nicht mehr zeigt. Noch schärfer zeigt sich dieser Punkt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen schwedisches Papier bringt und dann mit einem Glasstabe oder Tropfgläschen einen Schwefelammoniumtropfen dicht über den Fleck etwa eine halbe Minute lang hält. Anfangs wird der ganze Fleck braun, aber gegen das Ende bildet sich nur an seinem Rande ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur deutlich zu erkennen ist, wenn man den transparenten Fleck gegen das Tageslicht betrachtet. Der noch feuchte transparente Fleck verhält sich zuletzt gegen Schwefelammoniumdampf völlig indifferent. Nach einiger Uebung kann man selbst $^{1}/_{10}$ CC. der circa halb-procentigen Trauben-Zuckerlösung genau titriren.

Lässt man am Ende den Fleck trocknen, so zeigt sich immer noch ein hellbrauner Ring von Schwefelquecksilber, indem in der Lösung stets eine Spur ebensowohl von Traubenzucker, wie von Cyanquecksilber bleibt, die erst durch einen Ueberschuss des einen oder anderen entfernt wird. Der Genauigkeit der Probe thut dies keinen Eintrag, wenn man nur die Färbung des frischen Fleckens als massgebend annimmt.

VI. Bestimmung des Zuckers durch Gährung. Glykose in genügend verdünnter wässriger Lösung mit Hefe gemischt und bei einer Wärme von circa 30° sich überlassen, unterliegt der weinigen Gährung und 1 Aeq. Glykose (= 180) zerfällt dabei in 2 Aeq. Weingeist und 4 Aeq. Kohlensäure (= 4 × 22 = 88). 1 Kohlensäure entspricht also 2,0454 Glykose, oder 1,943 Rohrzucker, oder 2,0454 Milchzucker, wenn diese beiden letzteren Zuckerarten vor der Gährung durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (in Glykose und Galactose) umgesetzt worden sind.

Der Apparat, worin der Gährprocess bewirkt wird, hat die Construction des *Will-Fresenius*'schen Kölbchenapparats. In das Kölbchen *A*, von circa 60 CC. Capacität giebt man 33,3 Grm. oder CC. der 5—10 proc. Glykoselösung, 0,3 Grm. Weinsäure und ein bohnengrosses Stück Presshefe oder eine entsprechende Menge Bierhefe hinzu, schüttelt um, verbindet das Kölbchen *A* mit dem Schwefelsäurekölbchen *B*, schliesst das Rohr *l* mit dem Wachsstopfen und nimmt die Tara des Apparats sammt Inhalt. Man stellt nun den Apparat an einen 30—35° warmen Ort. In 3 Tagen ist die Gährung beendigt.

Fig. 31.



Man erwärmt nach Beseitigung des Wachsstopfens das Kölbchen *A*, um die von der Gährflüssigkeit zurückgehaltene Kohlensäure frei zu machen, entfernt den Rest Kohlensäure in dem Apparat durch Saugen an dem Rohr *S*, und wägt den Apparat. Was er jetzt weniger wiegt, giebt mit 2,0454 multiplicirt die Menge der vergohrenen Glykose oder des krystallisirten

Milchzuckers, mit 1,9432 multiplicirt die Menge des Rohrzuckers an. Das Resultat ist immer nur ein annäherndes.

Die Bestimmung des Rohrzuckers, Milchzuckers, nach den Methoden IV, V und VI. ist immer nur dann ausführbar, wenn diese Zuckerarten zuvor durch Kochung mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose übergeführt sind. Der Rohrzucker wird in seiner wässrigen Lösung durch ein 7 Minuten langes, der Milchzucker durch ein 20 Minuten langes Kochen in Glykose verwandelt. Auf 1,0 Grm. des Zuckers nimmt man circa 2,5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 conc. Säure und 5 Wasser). Nach der Ueberführung in Glykose stumpft man die Säure mit Aetzalkali ab, wobei ein geringer Alkaliüberschuss der Prüfungsoperation vermittelst alkalischer Reagentien nicht schadet. Behufs der Bestimmung des Zuckers durch Gährung stumpft man mittelst Aetzammons ab.

Rohrzucker, gewöhnlich einfach Zucker genannt, kommt in verschiedener Form und Reinheit in den Handel. Von der Raffinade (No. 1) fordert man eine fast völlige Reinheit, abgesehen von den Blaufarbenzusätzen, welche ihr zur Hebung der Weisse gemacht sind. Raffinade No. 2, Melis, Farin, sind mehr oder weniger unreine Zucker, der Farin von gelblicher oder gelber Farbe sogar oft eine sehr schmutzige Waare.

Der Rohzucker, der rohe Rübenzucker, enthält Kalkverbindungen, Chlornatrium, Dextrin, Schmutz, der Colonialrohzucker saure Substanzen, Albuminsubstanz, Sand, Zellgewebereste, Schmutz, die Farine, und mancher Rohzucker selbst eine thierische Vegetation, über welche *Cameron* (in Dublin) berichtet, dass sie durch mikroskopisch kleine, den Krätzmilben nicht unähnliche Milben und ein den Scarabaeen angehörendes Insect, welchem jene Milben als Nahrung dienen, repräsentirt werde. Der Untersuchung eines Zuckers in krümlicher oder pulvriger Form ist zunächst die mikroskopische Untersuchung voranzuschicken.

Behufs Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes werden 10 Grm. des zerriebenen Zuckers zuerst bei gelinder Wärme, dann im Glycerinbade bei 110° C. ausgetrocknet. Bis zu 5 Proc. Feuchtigkeit hängt dem reinen käuflichen Rohrzucker (der Raffinade) gewöhnlich an.

Behufs weiterer Prüfung übergiesst man 10 Grm. des Zuckers mit 20 CC. destill. Wassers, erwärmt bis zur Lösung und versetzt nach dem völligen Erkalten 1 Volum dieser Zuckerlösung mit 3—4 Volum 90 proc. Weingeist. Bei reinem Rohrzucker erfolgt eine klare farblose Mischung, in welcher keine Abscheidung trübender Stoffe stattfindet. Diese klare Flüssigkeit verhält sich gegen Silbernitrat indifferent; eine weisse Trübung würde auf die Gegenwart eines Chlorids hinweisen. Dieses ist Calciumchlorid, wenn einige Tropfen Oxalsäurelösung (nicht Ammonoxalatlösung) eine weisse Trübung oder Fällung erzeugen. Aus der weingeistigen Mischung setzen sich im Verlauf einer Stunde ab: blaue Farbesubstanz (Bergblau, Ultramarin, Indigo), Sulfat, Carbonat, Phosphat der Kalkerde, Albuminsubstanz und Schmutztheile. Bleibt die Mischung bis nach einer Stunde milchig trübe, so ist die Gegenwart von Dextrin sehr wahrscheinlich. Eiweissartige Stoffe geben mit Bleiessig, Gallusgerbsäurelösung, Sublimatlösung Trübungen oder Niederschläge.

Etwaige anorganische Stoffe, welche in der oben gewonnenen weingeistigen Mischung sich nicht vollständig absetzen, wie einige Kali- und Natronsalze (Chlorkalium, Chlornatrium), werden in der Asche gefunden werden. Die Einäscherung ist eine sehr schwierige Operation und muss wegen des starken Schäumens des verkohlenden Zuckers nicht nur in einem sehr geräumigen Tiegel, sondern auch in einer Muffel, anfangs bei gelinder, dann allmälig verstärkter, zuletzt bei starker Rothglühhitze geschehen. Wenn nicht eine überaus exakte Bestimmung gefordert ist, sammelt man diese Alkalien in dem Bodensatze in der oben angegebenen weingeistigen Mischung (aus 33,3 proc. Zuckerlösung mit 4 Volum. Weingeist), nachdem man dieselbe mit 1—2 Grm. Ammonsulfat versetzt zuerst an einem lauwarmen, dann 5—10 Stunden unter bisweiligem Umschütteln an einem kalten Orte hat stehen lassen.

Der Bodensatz wird mit absolutem Weingeist ausgewaschen, getrocknet, geglüht und dann auf seine Bestandtheile untersucht.

Die Erkennung von Glykose und Dextrin im Rohrzucker ist nicht schwierig und erfolgt durch die für beide Kohlehydrate angegebenen Reagentien, ihre quantitative Bestimmung nach der oben S. 360 gegebenen Anweisung. *Payen* giebt zur annähernden Bestimmung der krystallisirbaren Rohzuckerbestandtheile folgendes empirische Verfahren an: 15 Grm. des zu feinem Pulver zerriebenen Rohzuckers werden mit 4 CC. 95 proc. Weingeist in einen Glascylinder eingetragen, dessen unterer Theil bis zu einer Capacität von 36,5 CC. zu 100 gleichen Theilen graduirt ist (weil 15 Grm. Zuckerpulver das Volum von 36,5 CC. einnehmen). Zu diesem Gemisch aus Zuckerpulver und Weingeist werden 15 CC. eines Gemisches gegeben, welches unter Maceration aus 80 CC. 85 proc. Weingeist, 4 CC. Essigsäurehydrat und 4 Grm. Candiszuckerpulver bereitet und über Candiszucker aufbewahrt, also mit Zucker gesättigt ist. Nach mehrmaligem Umschütteln lässt man absetzen, welchen Vorgang man unter sanftem Aufstossen des Glascylinders unterstützt. Den Raum, welchen das Zuckerpulver nun einnimmt, ist gleich dem Procentgehalt des Rohzuckers an krystallisirbaren Bestandtheilen.

Eine chemische Prüfungsmethode zur Unterscheidung des Colonialzuckers vom Rübenzucker ist nicht bekannt geworden.

In Betreff des Gehalts der Runkelrüben, des Saftes und der bei der Zuckerdarstellung resultirenden Pressrückstände mögen folgende von *C. Wolff* bekannt gemachten Untersuchungsresultate als Anhalt dienen.

Es enthalten	100,0 frische Runkelrüben	23,2 Presslinge	76,8 Saft
Wasser	81,56	15,61	65,45
Asche	0,89	1,27	?
Cellulose	1,33	1,47	—
Zucker	11,88	1,72	10,17
Proteïnkörper	0,87	2,84	0,60
Sonstige Nährstoffe	3,47	0,28	0,58
	100,00	23,20	76,80

Traubenzucker, Stärkezucker, Krümelzucker, kommt in Syrupform und in krümlichen oder festen weisslichen oder weissen Massen in den Handel. In grösster Menge ist er aus Kartoffelstärkemehl durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Abstumpfung der Säure mittelst Kalkes dargestellt. In diesem Falle besteht er aus 60—70 Procent Glykose, 10—15 Procent Dextrin, 10—20 Procent Feuchtigkeit (Wasser) und 3—6 Procent Kalkerde, Kalksulfat und Alkalisalzen. Der Werth des Stärkezuckers liegt in dem möglichst grössten Glykosegehalt bei möglichst niedrigem Dextringehalt. Er ist sehr rein, wenn sein Gehalt an Kalksulfat Kalkspuren nicht übersteigt, wenn er mit 2 Th. destill. Wasser eine klare blass gelbliche oder gelbe Lösung giebt, welche mit einem gleichen Volum 60proc. Weingeist geschüttelt nach einigen Minuten eine klare Flüssigkeit giebt und auch mit verdünnter Ammonoxalatlösung versetzt nicht sofort, sondern erst nach einer halben bis ganzen Minute schwach getrübt und endlich mit Jodwasser versetzt nicht violett gefärbt wird (lösliche Stärke). Da reine Glykose in einer doppelten Menge destill. Wasser gelöst eine klare blassgelbliche Lösung giebt, welche sich mit einem 4—6fachen Volum 90proc. Weingeist mischen lässt, ohne im Geringsten getrübt zu werden, so hat man ein Mittel an der Hand, den Dextringehalt zu bestimmen.

In einem tarirten Reagircylinder löst man 2,5 Grm. des Stärkezuckers in 5 CC. destill. Wasser, mischt die Lösung unter starkem Schütteln mit einem 5fachen Volum 90proc. Weingeist und stellt eine Stunde bei Seite. Das Dextrin wird dadurch vollständig niedergeschlagen, während in dem Weingeist unbedeutende Mengen desselben in Suspension zu verharren pflegen. Man giesst den Weingeist in ein Cylindergefäss ab, löst das in dem Reagircylinder hängen bleibende Dextrin in circa 2 CC. Wasser und fällt es nochmals aus dieser Lösung durch ein mehrfaches Volum Weingeist. Nach einer Stunde Absetzenlassen giesst man den Weingeist wieder ab, löst das zurückbleibende Dextrin in Wasser und trocknet die Lösung im Wasserbade ein, bis sich das Gewicht des Verdampfungrückstandes constant erweist. Nach einem Tage hat sich aus dem abgegossenen Weingeist das Dextrin abgesondert und kann in gleicher Weise gesammelt und gewogen werden. Bei einem Gehalt von 10 Proc. Dextrin ist der trockne oder feste Stärkezucker, welcher eine blassgelbe wässrige Lösung giebt, ein ganz vorzügliches Fabrikat. Die vorhin gesammelte weingeistige Flüssigkeit hinterlässt abgedampft die Glykose. Diese wird nun in Wasser gelöst mit kalischer Kupferlösung (vergl. S. 360) bestimmt. Der Stärkesyrup des Handels ist klar, sehr dickfliessend, blassgelb und enthält neben Stärkezucker circa 40 Procent Wasser.

Milchzucker (*Saccharum lactis*) kommt im Handel in zu Krusten oder cylindrischen Stücken verwachsenen, weissen, durchscheinenden, oft weiss bestäubten Krystallen vor. Der Geschmack ist süsslich, das Pulver zwischen den Zähnen knirschend und scheinbar sandig. Ein schlechter Milchzucker ist gelblich oder gelb oder ranzig riechend. Verfälschungen mit Alaun, Kochsalz, Kandiszucker in Krystallen sind beobachtet worden. Er unterscheidet sich von andern Zuckern leicht, denn er bedarf

bei mittlerer Temperatur 6—7 Th. Wasser zur Lösung. Eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung hat höchstens ein spec. Gewicht von 1,060. Einen Syrup vermag er nicht zu bilden. In 90proc. Weingeist ist er so gut wie unlöslich. Eine Beimischung von Rohrzucker verräth sich durch einen süsseren Geschmack und lässt sich aus der heissen Lösung in 4 Th. Wasser durch 90proc. Weingeist extrahiren.

Indischer Syrup (Melasse) bildet eine dunkelbraune, in dünner Schicht klare, halbflüssige Masse von sehr süssem Geschmack. Mit Wasser zu einem dünnen Syrup gemischt, lässt er sich mit einem doppelten Volum 60proc. Weingeist ohne oder mit nur geringer Trübung mischen. Er enthält bei circa 1,44 spec. Gewicht 25—30 Proc. krystallisirbaren Zucker 40—45 Proc. Dextrose und Levulose. Der Indische Syrup des Detailhandels ist ein Gemisch von circa gleichen Theilen Stärkesyrup und Indischem Syrup (verschnittener Syrup), er ist daher nur braungelb und trübt sich wegen Dextringehaltes beim Vermischen mit 60proc. Weingeist bedeutend. Beim Aufbewahren darf ein solcher Syrup nicht Schimmel ansetzen. Enthält er zuviel Stärkesyrup, oder ist er nur Stärkesyrup und timgirt mit Zuckercouleur, so wird er nur einen wenig süssen Geschmack haben und beim Vermischen mit 60proc. Weingeiste Dextrin in grossen braungrauen Flocken, welche sich an die Wandung des Gefässes anlegen, absetzen. Der Indische Syrup enthält übrigens starke Spuren Kalkerde und Schwefelsäure und grössere Mengen Chlornatrium und Chlorcalcium. Dieser letztere Gehalt ist oft ein Verräther der Melasse in Mischungen.

Zuckercouleur (Caramel) ist ein bedeutender Handelsartikel, welcher von den Liqueurfabrikanten, Brauern, Conditoren etc. zum Färben von Getränken und Speisen viel verwendet wird. Sie stellt einen dickfliessenden schwarzbraunen, süssbitter (nach gebranntem Zucker) schmeckenden Syrup dar, welcher früher aus Rohr- oder Runkelrübenzucker und Kalicarbonat, heute meist nur noch aus Stärkezuckersyrup durch Kochung unter Zusatz von Natroncarbonat dargestellt wird. Die nach der alten Methode dargestellte, nicht bei der Darstellung überhitzte Zuckercouleur mit circa $^1/_2$ Volum Wasser zur dünneren Syrupconsistenz gebracht giebt mit einem 3fachen Volum 90proc. Weingeist eine klare oder fast klare braune Mischung, dagegen ist die aus Stärkesyrup bereitete Couleur in demselben Weingeist nur zu 10—15 Proc. löslich. Die erstere giebt in Wasser gelöst mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung im Ueberschuss einen braunen Niederschlag, das Filtrat ist aber noch tingirt; die andere wird unter denselben Verhältnissen sehr stark gefällt und das Filtrat ist kaum gefärbt.

Ist bei der Bereitung der Zucker überhitzt worden, so dass das Präparat mehr als 10 Proc. Caramelen und Caramelin enthält, so ist er auch aus krystallisirtem Zucker bereitet weniger löslich in Weingeist. Der Geschmack ist dann kaum süsslich, sondern stark bitter. Es ist ein Vorzug der Waare, wenn er hauptsächlich aus (40—50 Proc.) Caramelan besteht und Caramelen und Caramelin in Summa nicht über 10 Proc. betragen. Caramelan bestimmt man in der Weise, dass man die dickfliessende Zuckercouleur mit einem gleichen Volum destill. Wasser verdünnt,

dann mit einem 5fachen Volum 90proc. Weingeist wiederholt durchschüttelt und endlich absetzen lässt. Caramelan nebst Invertzucker ist vom Weingeist gelöst. Diese weingeistige Lösung im Wasserbade eingetrocknet, dann in der 20fachen Menge destill. Wasser gelöst und unter Zusatz von Hefe der Gährung überlassen gibt ein Filtrat, welches zur Trockne abgedampft und bei 110° ausgetrocknet den Caramelangehalt der in Untersuchung genommenen Zuckercouleur angiebt. Was der Weingeist nicht löste, ist Caramelen, Caramelin, vielleicht auch Dextrin. Alle diese Bestandtheile der Zuckercouleur verhalten sich gegen kalische Kupferlösung und Silberlösung wie Glykose.

Eine aus Melasse bereitete Zuckercouleur ist reich an Chlormetallen.

Honig (*Mel*) ist das bekannte physiologische Fabrikat der Honigbienen. Er kommt von verschiedener Beschaffenheit in den Handel, mehr oder weniger dickflüssig, in frischem Zustande vollkommen klar, gelb bis braungelb, oder von mehr oder weniger körnig-krystallinischen Körnchen durchsetzt und weisslich gelb. Der Geschmack ist zwar süss, dennoch verschieden, und der Geruch eigenthümlich und verschieden. Geschmack und Geruch sind abhängig von der Zeit des Einsammelns des Honigs, von dem Culturzustande der Bienen und der Art der Pflanzen, aus welchen der Honig gesammelt wurde. Der Honig aus Blüthen giftiger Pflanzen scheint giftige Eigenschaften zu haben, und sind selbst Vergiftungsfälle mit letalem Ausgange bekannt geworden. Im warmen Asien und Amerika giebt es Bienen, welche giftigen Honig erzeugen. Im mittleren Europa erzeugter und giftiger Honig ist nicht beobachtet worden.

Von den vielen durch Geschmack, Geruch und Aussehen verschiedenen Honigsorten des Handels lässt sich kaum eine scharf bezeichnende Charakteristik geben, jedoch ist der aus Amerika kommende, weniger geschätzte Havanna- und Illinoishonig weisslich oder weissgelblich trübe, von schwachem Honiggeruch und von mehr oder weniger saurer Reaction. Diese letztere fehlt bei dem guten Honig nie, ist aber so unbedeutend, dass sie durch den Geschmack nicht erkannt werden kann.

Der Honig besteht aus Glykose (Dextrose und Levulose), dann aus kleinen Mengen leimähnlicher Substanz, Farbstoff, Wachs, Milchsäure oder einer anderen noch nicht genau gekannten Säure, Riechstoffen, verschiedenen Blumenstaubkörnchen. Dextrin enthält der Honig nicht, selbst wenn die Bienen mit dextrinhaltigem Stärkezucker gefüttert werden. Das spec. Gewicht ist circa 1,4.

Der Honig ist schlecht, wenn er von dünner Syrupconsistenz ist, oder stark sauer reagirt, oder in Gährung begriffen ist, oder sein Geschmack auf der Zunge eine gewisse Schärfe zeigt. Nach längerem Stehen scheidet er sich häufig in eine untere krystallinischkörnige und eine obere dünnflüssigere Schicht, welche letztere sehr leicht zur Gährung disponirt oder stark sauer reagirt, während die erstere körnige Schicht sich meist unverdorben erweist.

Der Honig kommt sehr häufig verfälscht in den Handel. Ein gewöhnliches Verfälschungsmittel ist seit 20 Jahren Stärkesyrup, Melasse,

Melasse vermischt mit Stärkesyrup, seltener sind die Verfälschungen mit Getreidemehl, Erbsenmehl, Kartoffelmehl, eingedicktem Rübensaft, Dextrin, Traganth, Wasser. Am allerschwierigsten bleibt der Nachweis von Stärkesyrup, wenn derselbe von guter Qualität und fast frei von Kalksulfat, Dextrin und löslicher Stärke war. Ein solcher Stärkesyrup ist zum Glück eine seltene Waare.

Behufs der Prüfung löst man 5 Grm. des Honigs in 45 CC. 70proc. Weingeist (0,890 spec. Gew.) unter öfterem Umschütteln und ohne Anwendung von Wärme. Es resultirt entweder eine fast klare oder eine nur soweit trübe Lösung, dass sie noch durchscheinend bleibt. Beim längeren Stehen sondert sich aus dieser Lösung ein weissgelblicher oder gelblichgrauer unbedeutender Bodensatz. Diesen letzteren sammelt man in einem Filter und theilt ihn in 3—4 Portionen. Die eine derselben prüft man unter dem Mikroskop für sich oder mit etwas Jodwasser gemischt. Stärkemehlkörner würden sich theils durch die Form, theils durch die violette oder blaue Färbung in Folge des Jodwasserzusatzes zu erkennen geben. Lassen sich zugleich keine Pollenkörperchen, erkennbar an ihren eigenthümlichen symmetrischen Formen, wahrnehmen, so ist der Honig vielleicht nur Stärkesyrup. In diesem Falle wird der Bodensatz entweder $^1/_5$—$^1/_3$ vom Volum der weingeistigen Mischung einnehmen und einige Male in wenig Wasser gelöst und mit 90proc. Weingeist ausgefällt eine Substanz liefern, welche alle Eigenschaften des Dextrins hat. Zur quantitativen Bestimmung des Dextrins löst man 10 Gm. des Honigs in einem halben Volum Wasser und vermischt diese Lösung mit einem 10fachen Volum 90proc. Weingeist. Nach dem Absetzen, was in 24 Stunden geschehen sein kann, decanthirt man den Weingeist, löst den syrupähnlichen Rückstand in einem gleichen Volum Wasser und versetzt zuerst mit soviel 90proc. Weingeist, dass nach dem Umschütteln immer noch eine ziemlich klare Flüssigkeit resultirt. Diese Flüssigkeit versetzt man nun mit einem mehrfachen Volum 90proc. Weingeist, so dass alles Dextrin abgeschieden wird. Nach dem Absetzen löst man den Bodensatz in 45proc. Weingeist und trocknet ihn im Wasserbade aus, um ihn dann zu wägen. 1 Th. Dextrin entspricht ungefähr 5 Th. Stärkezucker oder 6,5 Th. Stärkesyrup.

Kalksulfat enthält Honig gewöhnlich nicht, wohl aber Kalksalze. Würde eine filtrirte dünne wässrige Lösung des Honigs mit Salpetersäure sauer gemacht mit Chlorbaryum eine Trübung geben, so ist bei erwiesenem Dextringehalt eine Verfälschung mit Stärkesyrup unzweifelhaft. Hierbei übersehe man aber nicht, dass auch ein Stärkesyrup im Handel vorkommt, welcher frei von Kalksulfat und löslicher Stärke ist. Letztere giebt sich zu erkennen beim Vermischen der wässrigen (nicht filtrirten) Honiglösung auf Zusatz einer verdünnten Jodlösung durch eine violette Farbenreaction. — Bei Gegenwart von Melasse fehlt auch nicht Chlornatrium und die wässrige Honiglösung wird nach dem Ansäuren mit Salpetersäure nicht zögern auf Zusatz von Silbernitrat einen starken Silberchloridniederschlag zu geben. Reiner Honig gewährt nur selten auf Zusatz von Silbernitrat eine bedeutende Trübung.

Dextrin, Stärkegummi, $C^{12}H^{10}O^{10}$ (*Dextrina, Dextrinum*), ein Produkt aus der Stärke durch Einwirkung einer bis zu 160° gesteigerten Wärme oder verdünnter Säuren oder des Diastas. Das für den technischen Verbrauch in den Handel kommende Dextrin, wenn durch Erhitzen erzeugt auch Leiokom oder Leiogomme genannt, ist gewöhnlich mehr oder weniger gefärbt, mehr oder weniger schmutzig und auch selten frei von löslicher Stärke und Stärkezucker. Ein sehr weisses Dextrin des Handels (Sorte Nro. 1 oder 00) ist ein Gemisch von Dextrin und löslicher Stärke. In der Pharmacie und Medicin gebraucht man ein ziemlich reines Dextrin, welches grössere oder geringere Spuren Stärkezucker enthält und durch Einwirkung von Oxalsäure auf Kartoffelstärke erzeugt wird. Dextrin ist ein gewöhnlicher Bestandtheil des Pflanzensaftes und wurde bisher als Pflanzengummi oder Extractivstoff bezeichnet. Es fehlt auch nicht im thierischen Körper und wurde im Pferdefleisch, in der Leber mit Hafer gefütterter Pferde, im Blute der Herbivoren, im Darminhalte nach dem Genusse von stärkemehlhaltigen Speisen angetroffen. Dextrin ist ein steter Bestandtheil des Stärkezuckers, Bieres, Malzextracts.

Reines Dextrin ist gelblich weiss oder fast farblos, in Stücken dem Arabischen Gummi ähnlich, in Pulverform gelblich weiss oder weiss, geruch- und geschmacklos. Bis zu 130° erhitzt färbt es sich gelblich, bei 220° fängt es an unter Bräunung zu schmelzen. Es bildet mit einem gleichen Quantum Wasser gelöst eine syrupdicke blassgelbliche Flüssigkeit, welche sich mit einem 1,5fachen Volum 60proc. Weingeist (0,913 spec. Gewicht) und auch mit einem 3fachen Volum 50proc. Weingeist (0,934 spec. Gew.) unter wiederholtem Schütteln klar mischen lässt. In 90proc. Weingeist (0,833 spec. Gewicht) ist Dextrin unlöslich. Beim Versetzen einer nicht zu verdünnten Dextrinlösung mit 90proc. Weingeist findet eine weisse Trübung statt und Dextrin setzt sich in etwas grossen weisslichen Flocken theils an die Wandung des Gefässes, theils sinkt es zu Boden und fliesst hier endlich zu einer honigdicken durchscheinenden Masse zusammen; die weisse Trübung erhält sich aber gewöhnlich viele Stunden hindurch. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol etc. ist Dextrin nicht löslich.

Gegen Reagentien verhält sich Dextrin der Glykose einigermassen ähnlich, jedoch gegen Kupferacetat, so wie gegen ein Gemisch von Kupferacetat mit Bleiacetat, dann gegen Ferridcyankalium in kalischer Lösung und Ammonmolybdänat völlig indifferent. Ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugt einen weissen pulpösen, weder in vielem Wasser noch in der Wärme löslichen Niederschlag ($2PbO, C^{12}H^{10}O^{10}$).

Verdünnte Schwefel- oder Salzsäure verwandeln das Dextrin in der Wärme in Glykose. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Färbung, in der Wärme unter Schwärzung; conc. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Aetzalkalilösung färbt Dextrin nicht.

Kalische Kupferlösung wird von Dextrin bei einer Wärme von 80—90° zersetzt. Wird Dextrinlösung zuerst mit Aetzkalilösung gemischt, dann mit

etwas Kupfersulfatlösung versetzt und bei 85° C. digerirt, so scheidet sich rothes krystallinisches Kupferoxydul ab.

Jodlösung giebt mit Dextrin keine Farbenreaktion.

Die Dextrinlösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. $(\alpha)j = + 176^{0}$.

Von der löslichen Stärke unterscheidet sich das Dextrin dadurch, dass es mit Jodlösung keine violette Farbenreaction giebt und von Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt wird.

Die Nachweisung und Bestimmung des Dextrins ist wegen seiner Unlöslichkeit in starkem Weingeistnicht nicht schwierig. Wo die Abscheidung mittelst Weingeistes nicht ausführbar ist, fällt man mit einem Ueberschuss ammoniakalischer Bleiacetatlösung und zersetzt den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoffs. Die Austrocknung des Dextrins geschieht im Glycerinbade bei 110° C.

Das Dextrin für technische Zwecke kommt in 4—5 verschiedenen Sorten, je nach Farbe und seiner Löslichkeit in kaltem Wasser, in den Handel. Ein Gehalt bis zu 15 Proc. löslicher Stärke ist im Allgemeinen ohne Belang. Verfälscht wird es angetroffen mit Gypspulver, Kochsalz, zerfallenem Glaubersalz. Solche Beimischungen werden entweder in der in bekannter Weise gewonnenen Asche des Dextrins bestimmt oder man kocht die Dextrinlösung mit reiner Salpetersäure, dampft die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und äschert den Verdampfungsrückstand ein. Die Asche darf nicht über 2 Proc. betragen, denn der Aschengehalt eines guten, bei 110° getrockneten Dextrins übersteigt nicht 1,1 Proc.

Eine den Werth des Stärkegummis herabdrückende Verunreinigung ist ein Gehalt an geröstetem Kleber. Wird nämlich ein noch Kleber enthaltendes Stärkemehl behufs Umwandlung in Dextrin erhitzt, so wird die Klebersubstanz trocken und geht in eine verkohlte, in Wasser unlösliche Masse über, ehe sich die Dextrinbildung vollendet hat. Ein solches unreines Dextrin ist in der Zeugdruckerei gar nicht verwendbar. Beim Auflösen des Dextrins in 45proc. Weingeist bleibt die Klebersubstanz ungelöst.

Lösliche Stärke entsteht aus dem Stärkemehl bei längerem Kochen mit Wasser, durch Einwirkung von Alkalilösung, Diastas, neben Glykose beim Kochen mit verdünnten Säuren, neben Dextrin beim Erhitzen des Stärkemehls und bildet gleichsam ein Uebergangsglied des Stärkemehls in Dextrin. Eine besondere Verwendung hat die lösliche Stärke weder in der Technik, noch in der Medicin gefunden. Erwähnung findet sie hier nur, weil man ihr häufig als eine Verunreinigung des Stärkezuckers und des Dextrins begegnet. (Vergl. auch S. 376.)

Die lösliche Stärke hat die procentische Zusammensetzung des Stärkemehls, unterscheidet sich aber von letzterem durch ihre Auflöslichkeit in kaltem Wasser, vom Dextrin durch ihre Unlöslichkeit in 50proc. Weingeist und durch die violette Färbung, welche ihre Lösung bei Mischung mit Jodlösung annimmt. Die aus der wässrigen Lösung durch Weingeist ausgefällte und dann getrocknete lösliche Stärke bildet eine amorphe

weissliche Masse oder ein weisses Pulver, die aus der wässrigen Lösung durch Eintrocknen gewonnene eine dem Dextrin ähnliche Substanz.

Arabisches Gummi und andere **Gummiarten.** Im Handel kommen eine Menge Gummiarten vor, unter welchen das Arabische Gummi als die beste Sorte angesehen wird und daher in der Technik und Medicin eine grosse Verwendung findet. Ein hauptsächlicher Bestandtheil des Gummis ist A r a b i n, A r a b i n s ä u r e, $C^{12}H^{11}O^{11}$, welches aus der wässrigen, mit Salzsäure sauer gemachten Gummilösung durch Weingeist abgeschieden, mit Weingeist gewaschen und dann getrocknet und zerrieben eine amorphe geschmacklose Masse von saurer Reaction darstellt, welche sich noch feucht leicht in Wasser löst, eingetrocknet aber sehr an Löslichkeit in Wasser verloren hat, und dann in Wasser zum Theil nur froschlaichartig aufquillt, jedoch auf Zusatz von etwas Alkalilösung oder Kalkwasser ihre völlige Löslichkeit wiedergewinnt. Aus seiner wässrigen Lösung wird das reine Arabin beim Vermischen mit Weingeist nicht gefällt, was aber sofort geschieht, wenn etwas einer neutralen Salzlösung oder etwas Säure hinzugesetzt wird. Beim Erhitzen bis auf 150° verliert es 1 Aeq. Wasser und ist dann völlig unlöslich in Wasser, indem es in M e t a g u m m i s ä u r e oder Paraarabin verwandelt ist. Die Gegenwart des Arabins verhindert die Krystallisation leichtlöslicher Substanzen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht es in Glykose über. Die Polarisationsebene lenkt es nach links ab.

Die Handelssorten des Arabischen Gummis, welche bei uns in Deutschland die gangbarsten sind, sind folgende:

1) A r a b i s c h e s G u m m i, M i m o s e n g u m m i (*Gummi Arabicum, Gummi Mimosae*), in a u s e r l e s e n e r, s e h r w e i s s e r Waare (*electum s. albissimum*), in rundlichen weissen oder kaum gelblichen, durchscheinenden, runzligen, mehr oder weniger von zahlreichen Rissen durchsetzten und dann undurchsichtigen weisslichen, beim Drücken in kleinere Stücke zerspringenden, auf dem Bruche muschligen und glasglänzenden, durchsichtig irisirenden Stücken, ohne Geruch und von fadem, schleimigem, nicht oder kaum säuerlichem Geschmack. Ganz und auch als Pulver, welches eine rein weisse Farbe hat, ist es nicht hygroskopisch. Asche 1,5 bis 2,5 Proc.

Es ist dieses reine Arabische Gummi eine Verbindung von Arabin (Arabinsäure) mit Kalkerde nebst kleinen Mengen Kali und Magnesia, unlöslich in Weingeist, Aether etc., löslich in Wasser, mit diesem zu gleichen Theilen eine klare farblose honigdicke, mit 2 Th. Wasser eine syrupdicke Lösung (von 1,13 spec. Gew.) gebend, welche mit einem $2^1/_2$fachen Volum 35proc. Weingeist nach einigem Schütteln eine klare oder fast klare Flüssigkeit giebt, durch 90proc. Weingeist aber unter Abscheidung des Gummis in weissen Klumpen weiss getrübt und zersetzt wird. 100 Th. 45proc. Weingeistes lösen höchstens 5 (4,5) Th. Gummi. Die wässrigen Lösungen des Arabischen Gummis werden, längere Zeit mit Luft in Berührung, sauer und enthalten dann geringere oder grössere Mengen Glykose. Eine solche saure Lösung reducirt dann, mit einigen

Tropfen Aetzkalilauge alkalisch gemacht, kalische Kupferlösung beim Erwärmen bis zu 50° C. Durch Trocknen bei 90—100° C. verliert das Arabische Gummi 10—15 Proc. Feuchtigkeit, wenige Grade über 100 ausgetrocknet hat es einen Theil seiner Löslichkeit in Wasser eingebüsst und quillt dann darin zum Theil nur auf. Nicht zu concentrirte Gummiarabicumlösungen schäumen sowohl beim Schütteln als auch beim Kochen stark (Unterschied vom Dextrin).

Eine concentrirte Gummilösung mit einem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt bräunt sich unter Selbsterwärmung und wird nach wenigen Minuten schwarzbraun (ebenso das Dextrin des Handels); — mit Aetzkalilösung gemischt giebt sie eine schwache weissliche Trübung, aber keine Bräunung, selbst nicht beim Erhitzen bis zum Aufkochen; — mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung giebt sie einen weissen dicken schlammigen Niederschlag; — mit Gallusgerbsäure keine Reaction (Unterschied vom flüssigem Leim); — auf kalische Kupferlösung wirkt sie, nachdem sie mit Aetzalkali alkalisch gemacht ist, erst bei 100° reducirend, oder bei gelinderer Wärme nach 5—15 Stunden, — auf ammoniakalische Silberlösung selbst nicht beim Erwärmen. — Mit Ammonmolybdänat aufgekochte Gummilösung färbt sich nicht blau, dann im Wasserbade eine Stunde erhitzt, wird sie milchig trübe (Dextrinlösung bleibt klar und nimmt einen blaugrünlichen Farbenton an). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Arabin des Gummis in Glykose über. — Eine 20 proc. Salpetersäure verwandelt das Arabin in der Siedehitze in Oxalsäure, Schleimsäure, Weinsäure, Malonsäure. — Die Lösung des Gummis mit wässriger Oxalsäure versetzt wird fast milchig getrübt (Unterschied vom Dextrin). — Einige (5) CC. der (nicht zu concentrirten) Gummilösung, mit einigen Tropfen gesättigter Quecksilberchloridlösung versetzt und gemischt, werden durch Zusatz von Aetzammon oder Aetzkalilösung weder getrübt, noch gefärbt, wird aber die mit Aetzkalilösung versetzte Flüssigkeit dann im Wasserbade erwärmt, so findet Trübung unter Abscheidung von grauem Quecksilberoxydul statt (Dextrin verhält sich ähnlich). — Werden 5 CC. einer Lösung von 1 Th. des Arabischen Gummis in 2 Th. Wasser mit 5—8 Tropfen einer conc. Eisenchloridlösung versetzt, so gesteht das Gemisch sofort zu einer gelben Gallerte, welche mit vielem Wasser durch Schütteln nicht in Lösung gebracht werden kann und sich nach dem Schütteln immer wieder in durchsichtigen gelben Stückchen zu Boden setzt (Dextrinlösung gelatinirt mit Eisenchlorid nicht). Eine dünne Gummilösung gelatinirt auf Zusatz von Eisenchlorid nicht und die Mischung wird auf Zusatz von Aetzammon oder Aetzkali nicht getrübt (die Dextrinlösung, mit Eisenchlorid und dann mit Alkali versetzt, lässt Eisenoxydterhydrat fallen). Eine Lösung eines Gemisches aus Arabischem Gummi und Dextrin verdickt sich mit Eisenchlorid in gleicher Weise, aber mit Wasser zerschüttelt setzt sie sich weisslich trübe ab.

Wird Arabisches Gummi mit Eisenchloridlösung von 1,215 spec. Gew. unter längerer Digestion im Wasserbade erhitzt und öfter geschüttelt, so löst sich von dem Gummi nur ein geringer Theil. Versetzt

man dann circa 3 CC. der von dem ungelösten Gummi abgegossenen Flüssigkeit mit 3 CC. 90proc. Weingeist, so wird eine eisenhaltige Verbindung in Flocken abgeschieden, welche nach Zusatz von 10—12 CC. Wasser weder durch Schütteln noch in der Wärme des Wasserbades wieder in vollständige Lösung übergeht. (Dextrin löst sich leichter in der erwähnten Eisenchloridlösung, und der durch Weingeist in dieser Lösung bewirkte Niederschlag löst sich beim Verdünnen mit Wasser schon unter Schütteln auf.)

Der Unterschied des Arabischen Gummis vom Dextrin ergiebt sich aus dem vorstehend angegebenen chemischen Verhalten beider Substanzen. Es ist wohl darauf zu achten, dass 1) das Arabische Gummi in natürlichen Stücken keine Glykose enthält, Dextrin aber davon nie ganz frei ist und selbst glykosefreies Dextrin kalische Kupferlösung schon in einer Wärme von 80° reducirt; ein in der Wärme getrocknetes Gummi enthält stets etwas Glykose; 2) die Lösung des Arabischen Gummis durch Oxalsäurelösuug stark und weiss getrübt, eine Dextrinlösung aber dadurch nicht oder kaum verändert wird, und 3) concentrirte Lösungen des Arabischen Gummis mit Eisenoxydsalzen gelatinöse Mischungen geben, nicht aber Dextrinlösungen. — Nun ist noch eine Probe anzugeben, um Stückchen Dextrin neben Stückchen Arabischem Gummis zu erkennen: Man bringt in ein Glas mit flachem Boden und senkrechter Seitenwandung 10—20 kleine Stückchen des verdächtigen Arabischen Gummis, übergiesst sie mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Eisenchloridlösung von 1,480 bis 1,484 spec. Gew. und destill. Wasser, so dass die Stückchen gerade davon bedeckt sind, benetzt die Stückchen schnell und genügend durch Umrühren und stellt $\frac{1}{2}$—1 Minute bei Seite. Mit Ablauf der bemerkten kurzen Zeit sitzen die Gummistückchen bei sanfter Bewegung des Gefässes fest am Boden desselben, nicht aber gegenwärtige Dextrinstückchen.

Jod giebt mit Arabischem Gummi keine Farbenreaction (wohl aber oft das Dextrin des Handels).

2) Senegalgummi (*Gummi Senegal*) bildet rundlich-eckige, etwas grosse, oder wurmförmig gedrehte, klare, durchscheinende, glänzende, etwas gelbliche, harte Stücke, auf dem Bruche muschelig und glasartig, das Licht einfach reflectirend (nicht irisirend). Der Geschmack ist durch die Zunge bemerkbar säuerlich und fade. Sein chemisches Verhalten weicht von dem des Arabischen Gummi nicht ab.

3) Schlechte Gummisorten des Handels bestehen aus mehr oder weniger bräunlichen, röthlichen oder gelben Gummisorten (Sennaargummi, Suakingummi, Geddahgummi, Salabreda, Capgummi etc.), auch wohl untermischt mit Gummi, welches sich theilweise oder gar nicht in Wasser löst und darin nur aufquillt.

4) Ein mit Schwefligsäure gebleichtes Arabisches Gummi in kleiner Körnerform oder als grobes Pulver lässt sich erkennen, wenn seine wässrige Lösung entweder mit Oxalsäure nicht weiss getrübt, oder wenn sie durch Chlorbaryum oder durch verdünnte Schwefelsäure getrübt wird, oder wenn die alkalisch gemachte Lösung kalische Kupferlösung schon bei

40° C. reducirt, oder wenn die einfache wässrige Lösung einen schwach ammoniakalischen Cochenilleaufguss entfärbt.

In der Färberei und Zeugdruckerei verlangt man von einem guten brauchbaren Gummi, dass es 1) zarte Farben nicht zerstöre oder modificire, 2) sich mit der Beize von gewisser Zusammensetzung vertrage, sich zu einer gleichmässigen Mischung vereinigen lasse, und die Beize in ihrer Wirkung nicht abschwäche, 3) dass es mit der Farbenlösung nicht gelatinire oder klümprige Mischungen gebe. Eine Prüfung des Gummis ist in jedem speciellen Falle erforderlich. Behufs Bestimmung der verdickenden Kraft und Klebrigkeit hat man Viscosimeter und besondere Aräometer, welche aber keine sicheren Resultate gewähren.

Stärke, Stärkemehl ($C^{12}H^{10}O^{10}$). Das Stärkemehl ist ein Bestandtheil der allermeisten Pflanzen, wenigstens enthalten es diese zu gewissen Zeiten ihrer Entwickelung und setzen es in Stärkegummi (Dextrin) und Glykose (Fruchtzucker) um. In den Pilzen hat man es bisher nicht, in den gefässlosen Pflanzen spärlich und selten angetroffen, auch scheint es in allen dem Lichte direct ausgesetzten Planzentheilen meist zu fehlen. In grösster Menge findet man das Stärkemehl in dem Marke der Palmen, den Früchten der Getreidearten, der Hülsengewächse, der Kastanien, Eichen, in den Wurzelknollen, Zwiebeln, Wurzeln.

Die Absonderung des Stärkemehls aus den Pflanzentheilen oder pulverigen Gemischen (Mehl) lässt sich meist auf mechanischem Wege möglich machen, indem man den frisch zerriebenen oder getrockneten und gepulverten Pflanzentheil mit kaltem Wasser mischt, auf ein Haarsieb bringt und daselbst unter Aufgiessen und Umrühren mit kaltem Wasser wäscht. Das Stärkemehl fliesst mit dem Wasser durch die Maschen des Haarsiebes. Beim Beiseitestellen des abgelaufenen Wassers setzt sich das Stärkemehl zu Boden. Getreidekörner lässt man behufs Wägung ihres Stärkemehlgehaltes in kaltem Wasser aufquellen, um sie dann mit Wasser zerrieben in das Haarsieb zu bringen etc. Die als Bodensatz gesammelte Stärke wird durch Schütteln zuerst mit 45proc. Weingeist, welchem man 0,1 Proc. Aetzkali zugesetzt hat, dann durch Schütteln mit 60proc. Weingeist, zuletzt mittelst Aethers ausgewaschen und entweder in lauer Wärme getrocknet, wenn man sie mikroskopisch untersuchen will, oder bei 100 bis 110° getrocknet, wenn man sie dem Gewichte nach bestimmen will. Statt des Behandelns der pulvrigen Substanz im Haarsiebe, schliesst man sie auch wohl in ein Beutelchen von feiner Leinwand ein und knetet dieses unter Darauffliessenlassen von kaltem Wasser, wobei das Wasser mit darin suspendirten Stärkekörnchen durch die Leinwand dringt. Enthält die pulvrige Substanz neben Stärkemehl auch Harze, fette und flüchtige Oele, so muss sie zuvor mit Schwefelkohlenstoff, Aether und Weingeist behandelt werden, ehe man sie mit Wasser ausknetet. Ist die Isolirung und Wägung des Stärkemehls auf diese Weise nicht zu erreichen, so führt man es durch Digestion und Kochung mit verdünnter (3proc.) Schwefelsäure in Glykose über und bestimmt die letztere mittelst kalischer Kupferlösung. 180 Glykose entsprechen 162 Stärkemehl. Ueber die Bestim-

mung des Stärkemehls in den Kartoffeln siehe unter Kartoffelstärke.

Unter dem Mikroskop erscheint die Stärke in Form kugliger, ovaler oder länglicher, oft aber auch konischer, birnförmiger und eckiger, durchsichtiger Körperchen von verschiedener Grösse, einen excentrischen Kern (Nabel) enthaltend, welchen concentrisch gelagerte Schichten umschliessen, die jedoch unter dem Mikroskop nicht immer deutlich zu erkennen sind. Die Grösse der Stärkemehlkörnchen ist eine sehr verschiedene, bei der Kartoffelstärke beträgt der Durchmesser circa 0,17 Millimillimeter (Mmm.), bei der Weizenstärke 0,045 Mmm. In manchen Pflanzentheilen, wie z. B. in der Getreidefrucht, findet man gewöhnlich nur zwei Grössen Stärkekörnchen, sehr kleine (Kleinkörnchen) und solche, welche 5—10 mal im Durchmesser grösser sind (Grosskörnchen), ohne dass also eine mittlere Grössenstufe vorhanden ist. Entweder sind die Stärkekörnchen einzeln (Einzelnkörnchen) oder es hängen mehrere in scheinbarer enger Verwachsung, wie aus einem Bildungscentrum entstanden, zusammen (zusammengesetzte Stärkekörnchen, Theilkörnchen).

Das reine Stärkemehl ist farblos oder weiss, ohne Geruch und Geschmack, und luftbeständig. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet hält es, ohne feucht zu erscheinen, 10 — 15 Proc. Feuchtigkeit mechanisch zurück. Beim Erwärmen bis zum Siedepunkt des Wassers entweicht dieser Wassergehalt, nicht ohne die Structur der Körnchen zu verändern. Bei einer Erhitzung bis über 160° wandelt sich die Stärke, das Stadium der löslichen Stärke durchlaufend, in Dextrin um, und bei stärkerer Hitze giebt sie pyrogene Producte wie der Zucker. Das specifische Gewicht der lufttrocknen Stärke ist nicht geringer denn 1,5 und das der in der Wasserbadwärme getrockneten Stärke geht selbst bis auf 1,6 hinauf. Beim Drücken grösserer Mengen zwischen den Fingern oder beim Zerreiben macht sich ein eigenthümlich kreischender Ton bemerkbar.

Stärke ist in kaltem Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, Amylalkohol etc. nicht löslich, in Wasser von 75° C. quillt sie, ohne sich zu lösen, unter Zerschlitzung und Zerreissen der concentrischen Schichten ihrer Körnchen auf und bildet die dickschleimige, oft gallertartig erstarrende Masse, welche man Stärkekleister zu nennen pflegt. Wird der bei dieser Temperatur gebildete Kleister unter — 1° C. abgekühlt, so gefriert das Wasser unter Abscheidung der häutigen Trümmer der Stärkekörnchen. Bei Bildung des Kleisters bei 100° entstehen kleinere oder grössere Mengen Dextrin. Längere Zeit in Berührung mit der Luft wird der Kleister in Folge gebildeter Milchsäure sauer. — Mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure) längere Zeit digerirt oder kürzere Zeit gekocht oder mit Diastas macerirt wird der Stärkekleister dünnflüssig und in Dextrin und Glykose übergeführt. Der Stärkekleister lenkt die Polarisationsebene nach rechts $(\alpha)j = + 215^{0}$ ab.

Ein wichtiges Reagens auf Stärkemehl ist eine dünne Jodlösung, Jodwasser, Wasser mit wenig weingeistiger Jodlösung versetzt. Uebergiesst man Stärkemehl oder mischt man Stärkekleiser mit der Jod-

lösung, so färbt sie sich schwarzblau, blau oder violettblau, es entsteht Jodstärke, welche jedoch als keine chemische Verbindung, sondern als ein Product der Flächenanziehung zwischen Jod und Stärke zu erachten ist. Beim Kochen des Jodstärkekleisters verschwindet die Farbe, findet sich aber beim Erkalten wieder ein. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes, durch Abwaschen mit Weingeist, durch Einwirkung von Aetzalkali, Chlor, Salpetersäure, Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff wird die Jodstärke entfärbt. — Brom färbt den Stärkekleister gelb. — Beim Zusammenreiben von circa 3 Th. trockner reiner Stärke mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure entsteht eine fast ungefärbte, etwas durchscheinende Masse, welche nach Verlauf von 40—50 Minuten mit Weingeist ausgewaschen in kaltem Wasser lösliche Stärke auf dem Filter zurücklässt. Dasselbe Resultat erfolgt aus einer 2—3stündigen Erhitzung des Stärkemehls mit concentrirter Essigsäure (Eisessig) auf 100° C. — Verdünnte, 2—3procentige Aetzalkalilaugen bewirken ein starkes Aufquellen der Stärke zu einem Kleister. Kartoffelstärke quillt zu einem 75fachen Volum auf. — In ammoniakalischer Kupfersulfatlösung quillt Stärke nur auf, ohne sich zu lösen. — Kalkwasser, Barytwasser, ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugen im Stärkekleister Niederschläge. — Gallusgerbsäure fällt die Stärke im Kleister sofort aus (Stärketannat), welcher Niederschlag sich anfangs bei Ueberschuss von Kleister wieder löst, bei Ueberschuss von Gerbsäure aber völlig abscheidet. Dieser Niederschlag ist in der Wärme in Wasser löslich und scheidet beim Erkalten wieder aus.

Die lösliche Stärke, der gewöhnliche Uebergangspunkt der Stärke in Dextrin, bildet trocken ein weisses Pulver, welches sich in kaltem und heissem Wasser löst und damit eine syrupdicke Flüssigkeit giebt. Sie wird aus ihrer wässrigen Lösung durch Weingeist abgeschieden. Ihre wässrige Lösung wird durch Jodlösung blau gefärbt (Unterschied vom Dextrin) und giebt mit Kalk-, Barytwasser und ammoniakalischer Bleiacetatlösung Niederschläge. Durch verdünnte Säuren wird sie in Dextrin und Glykose verwandelt. Die Lösung der löslichen Stärke lenkt die Polarisationsebene constant nach rechts ab. $(\alpha)j = + 211^{0}$. (Vergl. S. 370.)

Inulin ($C^{12}H^{10}O^{10}$) ist dem Stärkemehl verwandt. Es findet sich in der Cichorienwurzel, den Georginenknollen, der Alantwurzel. Es bildet ein weisses Pulver, welches nur wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist und mit letzterem keinen Kleister bildet, aus seiner wässrigen Lösung aber durch Weingeist ausgefällt, durch Kochen mit Wasser oder durch Digestion in verdünnten Säuren in Levulose verwandelt wird. Jod färbt Inulin nicht dauernd gelb oder gelbbraun. Ammoniakalische Lösungen von Kupfer- und Silbersalzen werden beim Kochen mit Inulinlösung reducirt. Ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugt einen Niederschlag, nicht aber Kalkwasser, Barytwasser und Gallusgerbsäure.

Lichenin, Moosstärke ($C^{12}H^{10}O^{10}$), findet man im Isländischen Moose und anderen verwandten Lichenen. Trocken ist es gelblich, in

kaltem Wasser nur aufquellend, geruch- und geschmacklos. In kochendem Wasser löst es sich vollständig zu einer schleimigen Flüssigkeit, welche erkaltet eine Gallerte (welche nicht leimt) darstellt. Durch längere Kochung wird die Fähigkeit der Gallertebildung zerstört. Durch Einwirkung verdünnter Säuren wird es in Glykose verwandelt. Jodlösung färbt das Lichenin nur gelb. Seine Lösung wird durch ammoniakalische Bleiacetatlösung oder durch Bleiessig, auch durch Gallusgerbsäure gefällt, nicht aber durch Kalk- oder Barytwasser.

Stärkemehlarten des Handels. Im Handel sind Weizenstärke, Kartoffelstärke, Reisstärke, Maisstärke, Arrow-root etc. Sie kommen mehr oder weniger rein, oft auch mit verschiedenen Substanzen verfälscht oder zu wasserhaltig vor.

Bestimmung des Wassergehalts des Stärkemehls. Grünes Stärkemehl, d. h. frisch bereitetes und nicht getrocknetes Stärkemehl, enthält nach dem Abtropfen 45—46 Proc. Feuchtigkeit. Bei mittlerer Temperatur (18—22° C.) an der Luft getrocknetes Stärkemehl enthält 15—18 Proc. Feuchtigkeit, bei circa 30° getrocknet 12—13 Proc. und dasselbe nach längerer Aufbewahrung in feuchter Luft, circa 30 Proc. Feuchtigkeit. Bei 100° längere Zeit (24 Stunden) getrocknet wird das Stärkemehl völlig wasserleer, es darf also eine trockne Stärke im Wasserbade ausgetrocknet einen grösseren Gewichtsverlust als 12—13 Proc. nicht erleiden. Ein einfaches Verfahren, den Feuchtigkeitsgehalt der Stärke zu bestimmen, verdanken wir dem Dr. *C. Scheibler,* welcher über dasselbe in der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin einen Vortrag hielt. Es besteht darin, 1 Gewichtstheil der Stärke mit 2 Gewichtsth. Weingeist von 0,834 spec. Gew. zu durchschütteln und gegen 1 Stunde bei Seite zu stellen. Der Weingeist entzieht, wie *Scheibler* fand, der Stärke die Feuchtigkeit nur bis auf einen bleibenden Feuchtigkeitsgehalt von 11,4 Proc. Dagegen entzieht eine Stärke mit weniger als 11,4 Proc. Wassergehalt dem mit ihr in Berührung stehenden Weingeist wiederum Wasser. Der chemische Wassergehalt der Stärke $= C^{12}H^{10}O^{10} + 2HO$ beträgt 10 Proc. Der Weingeist wird durch die Aufnahme von Wasser specifisch schwerer und aus dieser Vermehrung des spec. Gew. lässt sich der über 11,4 Proc. hinausgehende Wassergehalt der Stärke annähernd leicht bemessen. Aus den Resultaten von mehr denn einem Dutzend Versuchen hat Dr. *Scheibler* eine Tabelle für einen Weingeist von 0,8339 spec. Gew. aufgestellt, welche bis zu 65 Wasserprocente in der Stärke angiebt. (Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. II. Jahrg., S. 171.) Diese Methode der annähernden Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Stärke dürfte sich für die Praxis im Stärkehandel bequem abkürzen lassen und die Tabelle überflüssig machen, wenn man den normalen Feuchtigkeitsgehalt gut lufttrockner Stärke = 12 Proc. annimmt und 2 Th. irgend eines Weingeistes von 88—90 Proc. mit 1 Th. der Stärke wiederholt schüttelt, 1—2 Stunden stehen lässt, den Weingeist decanthirt oder abfiltrirt und bei derselben Temperatur wieder auf das spec. Gew. prüft. Die Differenz der beiden spec. Gewichte *minus* 1 giebt den Wassergehalt

über den normalen Wassergehalt an. Diese Rechnung ist bis 20 Proc. Wassergehalt über den Normalgehalt jedoch nur insoweit eine richtige, als der wirkliche Wassergehalt um 0,3 Proc. grösser oder kleiner sein kann; bei 20 bis 25 Proc. Wassergehalt über den Normalgehalt fällt in der Rechnung das *minus* 1 weg, bei 26—30 Proc. verwandelt man das *minus* 1 in *plus* 1.

Hätte man 33,3 Gm. Stärke mit 66,6 Gm. Weingeist von 0,835 spec. Gew. bei 17,5° C. während einer Stunde einige Male durchschüttelt, dann den Weingeist abfiltrirt und dieser zeigte nun bei 17,5° C. ein spec. Gew. von 0,846, so enthält die Stärke (0,846—0,835 = 11—1 =) 10 Proc. Wasser über den normalen Wassergehalt (von 12 Proc.). Zeigte der abfiltrirte Weingeist ein spec. Gew. von 0,857, so enthielt die Stärke (0,857—0,835 = 22) 22 Proc. Wasser über den normalen Gehalt.

Die Resultate aus sechs Versuchen stimmten mit dieser Rechnung stets annähernd überein, insofern das Stärkemehl circa 0,3 Proc. mehr oder weniger Wasser enthielt. Bei höherer Temperatur als 17—18° C. war die Differenz bedeutender, und der Weingeist gab z. B. nach einer Maceration bei 22° C. durchschnittlich 0,6 Proc. zu viel Wassergehalt an.

Prüfung des Stärkemehls auf Verunreinigungen, aus der Bereitung herstammend, sowie auf betrügerische Beimischungen. Das Stärkemehl des Handels enthält gewöhnlich kleine Mengen Dextrin und Glykose (0,5—3,0 Proc.), auch wohl Milchsäure (bis 0,5 Proc.). Nur in seltenen Fällen sind diese Substanzen in so geringer Menge für den technischen oder ökonomischen Verbrauch störend. Man bestimmt sie durch Ausschütteln der Stärke und Auswaschen mit destillirtem Wasser, Filtration der wässrigen Flüssigkeit durch ein doppeltliegendes, vorher genässtes Filter, Eindampfen des Filtrats und Trocknung des Verdampfungsrückstandes bei 110° C. Der Rückstand kann neben Dextrin und Glykose (letztere wird mit 60proc. Weingeist extrahirt) in Wasser lösliche Salze, zerfallenes Glaubersalz, Kochsalz enthalten und muss auf diese Substanzen geprüft werden. Geringe Trübungen, welche Barytnitrat und Silbernitrat in der wässrigen, mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung angeben, sind ohne Bedeutung, weil nämlich das Stärkemehl mit Brunnenwasser gewaschen und behandelt ist. Im Falle starker Fällungen durch die erwähnten Reagentien, äschert man den Verdampfungsrückstand auf die im Folgenden angegebene Weise ein und prüft die Asche.

Eine Beimischung von gemahlenem Gyps, zerfallenem Glaubersalz ist häufig vorgekommen, dagegen dürften Verfälschungen mit Schwerspath, Kreide, weissem Thon, weissem Bolus, gemahlenem weissem Marmor höchst selten sein. Zur Bestimmung dieser Verfälschungen übergiesst man in einem Kölbchen oder einem 2 Ctm. weiten Reagircylinder 1 Gm. der pulvrigen Stärke mit einem Gemisch aus 5 CC. 25proc. Salpetersäure und 10 CC. destillirtem Wasser (ein Aufbrausen würde die Gegenwart eines der angegebenen Carbonate andeuten) und digerirt im voll heissen Wasserbade, bis Verflüssigung und Lösung eingetreten ist, dann kocht man die Flüssigkeit bis auf ein halbes Volum ein und verdünnt diesen

Rückstand mit einem gleichen Volum Wasser. Diese so gewonnene Flüssigkeit stellt bei Prüfung reiner Handelswaare eine farblose, klare oder kaum etwas trübe Flüssigkeit dar, an deren Grunde sich vielleicht einige Partikel Sand- oder Kieselsäure ansammeln (ein Bodensatz deutet auf Schwerspath oder Gyps), welche Flüssigkeit weder beim Vermischen mit einem doppelten Volum Weingeist, noch auf Zusatz von Aetzammon, Barytnitrat und Silbernitrat getrübt wird oder eine Fällung erleidet. Eine unbedeutende, sich allmälig einstellende Trübung ist hier, wie schon erwähnt wurde, der Beachtung nicht werth und steht in keiner Beziehung zum Werth der Stärke.

Will man die Aschenbestandtheile quantitativ bestimmen, so wird die salpetersaure Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet, wiederum eingedampft und bei Luftzutritt geglüht und diese letzteren Operationen werden so oft wiederholt, bis der Glührückstand nicht mehr Kohle enthält. Die Aschenbestandtheile einer guten Stärke betragen kaum 0,3 Proc., und können bei einer schlechten Kartoffelstärke inclusive Sand bis zu 1 Proc. (der bei 100° getrockneten Stärke) als zulässig angenommen werden.

Prüfung auf organische Verfälschungsmittel. Verfälschungen dieser Art bestehen in Vermischung einer Stärkeart mit einer anderen, z. B. Verfälschung der Weizenstärke mit Kartoffelstärke, oder in einer Beimischung von Reismehl oder Weizenmehl, oder Mehl anderer Getreidearten.

Die Verfälschungen lassen sich leicht durch das Mikroskop erkennen, weil die Stärkearten und Mehlarten sich durch charakteristisch geformte Stärkemehlkörnchen unterscheiden und das Mehl eines Samens auch die Trümmer der Samenhäute und Hüllen enthält.

Die speciellere Unterscheidung der Stärkemehlarten ergiebt sich aus der im Folgenden zusammengestellten Charakteristik und dem chemischen und physikalischen Verhalten der einzelnen Stärkearten, und sind bei jeder derselben auch die Prüfungen auf Beimischungen verwandter Stoffe angegeben.

Weizenstärke. Die Weizen-Stärke des Handels bildet sehr weisse, unregelmässige, eckige und oft mehr oder weniger längliche, trockene, mit den Fingern schwer zu zerdrückende Stücke oder zerrieben ein blendend weisses, mattes, nicht krümliges oder lockeres Pulver mit einem schwachen bläulichen Schimmer. 1 Grm. der Stärke mit einem Gemisch aus 6 CC. 25proc. Salzsäure und 4 CC. Wasser 5—10 Minuten geschüttelt giebt eine gelatinöse Mischung, welche aber keinen Krautgeruch besitzt (Unterschied von der Kartoffelstärke).

Fig. 32.

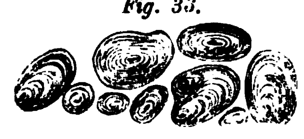
Weizenstärkemehlkörnchen 200mal vergrössert.

Unter der Loupe bei greller Beleuchtung glänzen die Stärkemehlkörnchen, jedoch nicht in dem Maasse, wie die der Kartoffelstärke. Unter dem Mikroskope zeigen die Weizenstärkemehlkörnchen eine mehr oder weniger rundliche oder fast nierenförmige Gestalt und verschiedene Grösse. Der centrale Punkt und die concentrischen Schichten der Körnchen sind nur bei 300facher Vergrösserung zu erkennen. Ein Theil der Weizenstärke giebt mit 100 Th. kochendem

Wasser einen farblosen, aber etwas milchigen Schleim mit einem bläulichen Schimmer. Die Unterscheidung von Weizenstärke und Kartoffelstärke ist nicht schwierig. Zur Erkennung einer Verfälschung mit der billigeren Kartoffelstärke giebt das Mikroskop genügende Anhaltspunkte, denn die Körnchen der Kartoffelstärke sind grösser, von einer unregelmässigen, meist birnenförmigen Gestalt und es lassen sich daran schon bei 200—300facher Vergrösserung der centrale Punkt und die concentrischen Schichtungen erkennen. Ein sehr vortreffliches Prüfungsverfahren ist von *Redwood* angegegeben, nach welchem die mit etwas kaltem Wasser in einem porcellanenen Mörser zerriebene Weizenstärke nach der Verdünnung mit kaltem Wasser ein Filtrat giebt, welches durch Jodwasser nur gelblich gefärbt wird. Die Kartoffelstärke in gleicher Weise behandelt giebt dagegen ein Filtrat, welches auf Zusatz von Jodwasser eine violettblaue bis blaue Farbenreaction liefert. Dieses Verhalten erlaubt selbst eine geringe Beimischung von Kartoffelstärke zur Weizenstärke zu erkennen. Das Mengenverhältniss beider Stärkemehlarten in der Mischung muss mittelst des Mikroskops annähernd geschätzt werden. Für die Zusammensetzung mancher Appreturmassen ist es ein wesentliches Erforderniss, dass Weizenstärke keine Kartoffelstärke enthalte.

Die Kartoffelstärke bildet pulvrige krümliche Stücke, die sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen. Das Pulver ist feinkörnig, im Sonnenlichte seidenglänzend, aber weniger weiss als das Weizenstärkemehl; seine Weisse hat einen gelblichen Schimmer. Der mit 100 Th. kochend heissem Wasser daraus bereitete Kleister ist durchscheinend mit grauem Farbenton und nicht milchig. Wird 1 Grm. der Kartoffelstärke mit 10 CC. einer Salzsäure, welche durch Mischung von 6 CC. 25 proc. reiner Salzsäure und 4 CC. Wasser dargestellt ist, 5—10 Minuten lang geschüttelt, so gesteht die Mischung zu einer Gallerte und duftet einen Krautgeruch, ähnlich dem Geruch nach frischen unreifen Bohnenhülsen, aus. Unter dem Mikroskope findet man die Kartoffelstärkemehlkörner grösser als die der Weizenstärke, mehr oval oder birnenförmig und mit schalenförmigen, um einen (oder zwei) gewöhnlich am schmäleren Theile liegenden Mittelpunkt (Kern oder Nabel genannt) laufenden Linien gezeichnet. Die Kartoffelstärke ist specifisch schwerer als die Weizenstärke.

Fig. 33.



Kartoffelstärkemehlkügelchen 200mal vergrössert.

Eine Beimischung von Getreidemehl zur Kartoffelstärke lässt sich theils durch das Mikroskop, theils durch das von *R. Böttger* angegebene Verfahren erkennen. Letzteres besteht darin, dass man ungefähr 1 Grm. der gepulverten Kartoffelstärke (oder auch jeder anderen Art Stärke) in einem Porcellankasserol mit 180—200 CC. Wasser übergiesst, zum Kochen erhitzt, und dann mittelst eines Glasstabes heftig durchrührt. Kleberfreies Stärkemehl hinterlässt nach dem Umrühren nicht den mindesten Schaum, dagegen entsteht bei Gegenwart von Mehl beim Umrühren der kochenden Flüssig-

keit augenblicklich ein dicker Schaum, welcher auch nach dem Umrühren nicht alsbald wieder verschwindet.

Eine Verfälschung der Kartoffelstärke mit Reismehl ergiebt sich aus der charakteristischen Form der einzelnen und zusammengesetzten Reisstärkemehlkörner.

Die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln durch das specifische Gewicht nach *Fresenius* und *Schulze* geschieht in der Weise, dass man in eine fast gesättigte Kochsalzlösung (1 Salz und 3 Wasser), welche sich in einem passend grossen Becherglase befindet, 10—12 Kartoffel, die vorher mit Wasser angefeuchtet und mit einem Tuche abgerieben sind, einträgt und dann unter Umrühren noch soviel Wasser zusetzt, bis sich die halbe oder die grössere Menge der Kartoffeln in der sanft bewegten Flüssigkeit schwebend erhält, die andere Hälfte aber zu Boden sinkt. Dann bestimmt man das spec. Gewicht der Flüssigkeit, welches auch das mittlere spec. Gewicht der Kartoffeln ist. *Lüdersdorff* suchte durch eine Reihe von Versuchen das Verhältniss zwischen dem Stärkemehlgehalt der Kartoffeln und dem spec. Gewicht derselben festzustellen und fand gewisse Factoren, welche durch Multiplication mit dem specifischen Gewicht auch den Gehalt der Kartoffeln an Trockensubstanz, deren hauptsächlichster Theil Stärkemehl ist, ergeben:

spec. Gew. der Kartoffeln	Factor für den Stärkemehlgehalt	Factor für den Trockengehalt
1,061—1,068	9	16
1,069—1,074	11	18
1,075—1,082	13	20
1,083—1,096	15,5	22,5
1,097—1,106	17	24
1,107—1,114	19	26
1,115—1,119	20	27
1,120—1,129	21	28

Gesetzt man hat das mittlere specif. Gewicht einer grösseren Anzahl Kartoffeln zu 1,106 gefunden, so enthalten sie (1,106 $\times$ 19 =) 21,014 Proc. Stärkemehl oder (1,106 $\times$ 26 =) 28,756 Trockensubstanz. Das Resultat der Bestimmung ist immer ein nur annäherndes, für die Praxis des Kartoffelstärkefabrikanten aber ein befriedigendes.

Reisstärke ist in neuerer Zeit mehr in Gebrauch gekommen, auch wird sie häufig zu kosmetischen Wasch- und Schminkpulvern verwendet. Der in Pulver verwandelte Reis, Reismehl, dient als Verfälschungsmittel theurer Stärkearten. Im Uebrigen steht die Reisstärke der Weizenstärke sehr nahe. Ihre Körnchen haben eine polygone Form und bilden auch zusammengesetzte Stärkekörnchen, welche sich in ihren Conturen der Eiform nähern.

Fig. 34.

Reisstärkemehlkörner, einzeln und zusammenhängend. 300mal vergrössert.

Marantastärke, Arrow-root, das Stärkemehl der *Maranta*

arundinacea Linn., wird als diätetisches Arzneimittel gebraucht. Die beste und reinste Handelssorte ist das Bermuda-Arrow-root. Sie bildet ein mattweisses, geruch- und geschmackloses, sehr feines Pulver, dessen Theilchen unter der Lupe wie kleine glänzende Bläschen erscheinen. Mit 100 Th. heissem Wasser giebt sie einen geruch- und farblosen, durchsichtigen, erkaltet ziemlich durchscheinenden oder fast durchsichtigen Schleim, welcher sich mit verdünnter Jodlösung violettblau färbt. Wird 1 Grm. der Marantastärke mit einem Gemisch aus 6 CC. 25 proc. Salzsäure und 4 CC. Wasser 5—10 Minuten geschüttelt, so erleidet sie kaum eine Veränderung und scheidet sich in der Ruhe als Bodensatz ab. Zwischen den Fingern oder beim Zerreiben knirscht sie wie jedes andere Stärkemehl. Sie ist specifisch schwerer als andere Stärkemehlarten.

Die Marantastärkemehlkörnchen, unter dem Mikroskop betrachtet, sind meist eiförmig oder oval und im Ganzen kleiner als die der Kartoffelstärke, welche am häufigsten als Verfälschung angetroffen wird. Bei letzteren sind die Schichten scharf hervortretend und daher auffallend sichtbar, bei ersteren dagegen sind diese Schichten sehr zart und nur wenig sichtbar. Statt des punktförmigen Nabels oder Kernes der Kartoffelstärkekörnchen zeigt sich an den Körnchen der Marantastärke eine kurze, selten 3 bis 4strahlige, jedoch nicht scharf geschnittene Querspalte oder eine kleine runde schattige Vertiefung, meist in der Mitte oder dem stumpferen Ende zu, während der Nabel bei den Körnchen der Kartoffelstärke fast immer am spitzeren Ende liegt. Im Durchmesser halten die Körnchen circa 130 Millimillimeter. Unter dem Namen Arrow-root kommen aber auch noch andere Stärkemehlarten in den Handel oder die Marantastärke ist damit vermischt, ohne dass damit eine Substituirung oder Verfälschung von Seiten der Verkäufer beabsichtigt ist. Stärkemehlarten, die die Marantastärke ersetzen, sind z. B.:

Fig. 35.



Marantastärkemehlkörnchen, 400mal vergrössert.

Das Brasilianische Arrow-root, Tapiocca, Kassavastärke, welches im wärmeren Amerika aus den Knollen der ***Manihot utilissima*** Pohl und ***Manihot Aipi*** Pohl gewonnen wird. Sie ist ein schmutzig mattweisses, sehr feines Pulver. Die Körnchen sind denen der Marantastärke ähnlich, jedoch mehr paukenförmig oder abgestumpft-dreieckig gestaltet oder an der Grundfläche mit zwei bis vier sich schneidenden Flächen abgestumpft, indem sie ursprünglich aus zusammengesetzten Körnchen hervorgegangen sind. Auf ihrer Grundfläche liegend erscheinen sie kugelig. Die concentrischen Schichten sind sehr zart und undeutlich.

Fig. 36.

Cassavastärkemehlkörnchen. 400mal vergrössert.

Das Malabar-, Bombay- oder Curcuma-Arrow-root, Tikor, Tikmehl, wird in Ostindien aus den Wurzelstöcken und Wurzeln von *Curcuma leucorrhiza* Roxb., *C. angustifolia* Roxb. und anderen Curcumaarten gewonnen. Es ist ein mattweisses feinkörniges Pulver, das beim Drücken zwischen den Fingern nur schwach knirscht. Die Stärkemehlkörnchen sind verschieden gestaltet, flach scheibenförmig, langgezogen in eine, auch in zwei und mehr stumpfe Spitzen auslaufend. Der Nabel liegt an der äussersten Spitze und ist von sehr zarten, wenig sichtbaren, concentrischen Schichten umgeben.

Fig. 37.



Curcuma-Arrowroot 400mal vergrössert.

Tahiti- oder Tacca-Arrow-root wird von *Tacca pinnatifida* und *oceanica* Forst. abgeleitet. Es ist dem Brasilianischen Arrow-root sehr ähnlich, soll aber einen schwachen Geruch nach Schimmel haben. Die Körnchen sind theils eckig, theils haben sie gerade Seitenflächen. Diese Sorte trifft man selten im Handel.

Fig. 38.



Tacca-Arrow-root 400mal vergrössert.

Portland- oder Arum-Arrow-root aus den Knollen von *Arum maculatum*. Die Stärkekörnchen sind sehr klein, theils von runder, theils von eckiger Form und mehrere hängen gemeiniglich traubenförmig zusammen.

Fig. 39.



Arum-Arrow-root. 400mal vergr.

Maisstärke ist in neuerer Zeit auch in den Handel gekommen. Die Conturen der Körnchen unter dem Mikroskop sind annähernd polygonisch. Der Nabel ist deutlich zu erkennen.

Fig. 40.

Maisstärkemehlkörnchen 200mal 400mal vergrössert.

Der Stärkemehlgehalt beträgt in

	Proc.		Proc.
Bohnen	38—45	Linsen	38—44
Bohnenstroh	18—22	Mais	60—68
Buchweizen	40—45	Maismehl	72—78
Buchweizenmehl	60—65	Reis	80—88
Erbsen	48—52	Roggen	58—64
Gerste	55—60	Roggenmehl No. I.	60—62
„ Jerusalemer	40—43	„ „ II.	55—60
Gerstenmehl	62—65	„ „ III.	50—55
Hafer (geschälter)	55—60	Roggenkleie	85—40
Hirse	53—56	Weizen	55—60
Kartoffeln (frischen)	12—20	Weizenkleie	22—30
„ (lufttrockenen)	20—26	Weizenmehl	60—70
		„ No. III.	55—60

Getreidemehl. Mehl. Kleie. Die Getreidefrucht giebt gemahlen Kleie, grobes oder Schwarzmehl und Weissmehl. Sie ist eine Kariopse, eine einsamige, nicht aufspringende Frucht, deren Hülle oder Pericarpium mit den Samen innig verwachsen ist. Das Pericarpium besteht aus drei mit einander verwachsenen Schichten, von welchen die beiden inneren reich an Stickstoffverbindungen (Proteïnstoffen) und Phosphaten sind, auch Fett enthalten. Sie schliessen den weissen Kern ein, welcher hauptsächlich Stärkemehl enthält. Das Pericarpium liefert die Kleie, der Kern das Mehl. Das gemahlene Gemisch beider giebt das Grob- oder Schwarzmehl, von welchem es mehrere Abstufungen giebt, je nachdem in dem Mehle Theile des Pericarpiums mehr oder weniger vorwalten. Jemehr das Mehl des Kernes darin vertreten ist, um so weisser, um so besser ist es, wenigstens nach den in dem gewöhnlichen Leben geltenden Ansichten.

Bestandtheile der Getreidefrucht sind: Holzfaser oder Zellensubstanz, Stärkemehl, Dextrin, Zucker, Fett, Proteïnsubstanzen (Kleber, Eiweiss), Riechtheile, Aschenbestandtheile. Die bei 100° C. getrockneten Getreidefrüchte enthalten in 100 Theilen

Zellensubstanz: Weizen 2,5—4, Roggen 3—4, Gerste 3,5—5, Hafer 5—7,5, Mais 5—6,5;

Stärkemehl: Weizen 60—75, Roggen 55—65, Gerste 55—65, Hafer 50—65, Mais 60—75, Reis 80—85;

Dextrin und Zucker (in Summa): Weizen 6—8,5, Roggen 9—12, Gerste 9—11, Hafer 8—10, Mais 3—6;

Fett: Weizen 1,25—2,5, Roggen 1,5—2,5, Gerste 2—3, Hafer 4—6, Mais 6—9;

Proteïnsubstanzen die Summe des Fibrins, Leimes, Kaseïns und Albumins (mit durchschnittlich 16 Proc. Stickstoffgehalt): Weizen 16—20, Roggen 12—14, Gerste 12—16, Hafer 13—17, Mais 11—13;

Aschenbestandtheile in Summa: Weizen 2—3, Roggen 2—3, Gerste 2,5—3,5, Hafer 2,5—3,5, Mais 1—2. — Die Bestandtheile der Asche sind nicht von constantem Gewichtsverhältniss; z. B. ergaben die bei 100° getrockneten Weizenfrüchte aus drei verschiedenen Gegenden bezogen 1,9—2,2—2,8 Proc. Asche und diese enthielt in 100 Theilen:

KO	NaO	CaO	MgO	PO^5	SO^3	SiO^3	Fe^2O^3	NaCl
30,2	2,19	2,6	11,2	48,2	0,2	4,0	0,11	0,82
32,3	1,6	2,1	12,4	45,6	1,1	3,2	1,4	0,3
25,8	7,05	3,3	13,2	43,5	0,55	4,3	2,1	0,2

In lufttrockenem Zustande hält die Getreidefrucht 11—15 Procent Feuchtigkeit.

Wie man sieht, können die Bestandtheile des Getreidekornes, die bald mehr, bald weniger im Mehl vertreten sind, nicht in quantitativer Hinsicht als Unterscheidungsmerkmale der Mehlsorten und Mehlarten angenommen werden. Die Aschenbestandtheile können dagegen selbstverständlich im Mehle höchstens nur halb soviel betragen als im Samenkorn.

Kleber. Der Kleber, gleichsam die Summe der Stickstoffverbindungen des Mehles, ist der Theil, dessen Qualität neben Stärkemehl die Güte

des Mehles bedingt. Der Kleber wird aus dem Weizenmehle dadurch abgeschieden, dass man aus dem Mehle mit Wasser einen derben Teig macht und diesen nach Verlauf einer halben Stunde unter Bespritzen mit Wasser aus einer Spritzflasche so lange zwischen den Fingern drückend und knetend auswäscht, bis das ablaufende Wasser nicht mehr weisslich trübe, sondern klar ist. Das Wasser enthält die Stärke suspendirt, Glykose und Dextrin gelöst. Die zwischen den Fingern zurückbleibende, elastisch zähe Masse ist der Theil des Mehls, den man Kleber nennt, welcher aus Pflanzenkaseïn, Pflanzenleim, hauptsächlich aber aus Pflanzenfibrin besteht und kleine Mengen Fett enthält. In dünne Scheibchen zerzupft wird der Kleber im Wasserbade von 100° C. getrocknet, wenn man sein Gewicht bestimmen will. Da aber beim Kochen mit dem Wasser ein Theil des Klebers (Albumin und Kaseïn) mit dem Stärkemehl fortgespült wird, so ist dieser Theil, welcher nach *von Bibra* $^1/_3$ von der direct gesonderten Klebermenge beträgt, in das Resultat der Wägung hinein zu ziehen, oder man scheidet ihn in der im Folgenden angegebenen Weise von der Stärke, trocknet und wägt ihn.

Der frisch abgeschiedene Kleber enthält circa 70 Proc. Wasser; nach dem Austrocknen stellt er eine reine, braune, spröde, hornartige Masse dar, welche nur langsam in Wasser die zähe Consistenz annimmt.

Diese Methode der Kleberabscheidung gelingt jedoch nur beim Weizenmehl, weil der Kleber anderer Getreidearten sich mit dem Wasser fortspült. Hier ist ein anderes Verfahren der Abscheidung nothwendig. 10 Grm. des Mehls mischt man mit 50 CC. einer Mischung aus 10 CC. 10proc. Aetzammon, 30 CC. Wasser und 60 CC. 90proc. Weingeist oder auch nur mit einer 1proc. wässrigen Aetzammonflüssigkeit, macerirt mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln, lässt absetzen, decanthirt und wäscht den in einem Filter gesammelten Bodensatz mit jener ammoniakalischen Flüssigkeit aus. Was im Filtrum verbleibt, ist die ganze Menge des Stärkemehls nebst Pflanzenfaser und Fett. Das Filtrat vereinigt mit der decanthirten Flüssigkeit enthält die Kleberbestandtheile, Dextrin, Glykose. Es wird eingedampft im Wasserbade zur Trockne gebracht, nach dem Erkalten zerrieben mit kaltem Wasser, welches Dixtrin und Glykose löst, behandelt, dann im Wasserbade zur Trockne gebracht und gewogen. Man kann die Quantität der Proteïnstoffe auch aus der Menge des Stickstoffs bestimmen, was man nach den bekannten chemischen Methoden ausführt (Bd. I, 526). 16 Stickstoff entsprechen 100 Proteïnsubstanz.

Der Kleber eines guten Weizens ist noch feucht gelblich oder grauweiss, elastisch und zähe, geschmacklos und von fadem Geruche. Er bildet den hauptsächlichsten Nahrungsstoff im Getreide, von dessen Güte und Menge auch die Darstellung eines guten Backwerkes abhängt. Brotmehl enthält 10—15 Proc. Kleber.

Zum Zwecke einer genaueren Analyse behandelt man den Kleber zuerst mit Aether, um ihm anhängendes Fett zu entziehen, dann mit kaltem absolutem Weingeist, welcher den sogenannten Pflanzenleim löst, zuletzt mit heissem Weingeist, um das Pflanzenkaseïn zu lösen. Was Weingeist nicht löst, ist Pflanzenfibrin. Der bei 100° C. getrocknete Kle-

ber aus Weizenmehl besteht (nach *von Bibra*) aus 79—81 Proc. Pflanzenfibrin, 8—10 Proc. Pflanzenleim, 4—9 Proc. Pflanzenkaseïn und 5—7 Proc. Fett. Das Pflanzenfibrin wird von stark verdünnter Aetzkalilauge gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden. Es enthält 1 Proc. Schwefel. Pflanzenleim ist in heissem und kaltem Weingeist, auch in verdünnten Laugen der Alkalien und in Aetzmmon löslich, und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden, mit einem Ueberschuss der Säure geht er aber unlösliche Verbindungen ein. Er enthält nach *von Bibra* 0,88 Proc. Schwefel. Das Pflanzenkaseïn wird nur durch heissen Weingeist gelöst, verhält sich gegen Reagentien dem Pflanzenleim ähnlich und enthält 0,65 Proc. Schwefel. Das Pflanzenalbumin löst sich neben Glykose und Dextrin in dem Wasser, womit das Mehl behufs Absonderung des Klebers gewaschen wird. Beim Aufkochen dieses von der Stärke befreiten Wassers scheidet sich das Albumin als Gerinsel ab, so dass es leicht gesammelt, getrocknet und gewogen werden kann. Der Albumingehalt schwankt zwischen 1,0—1,5 Proc.

Stärkemehl. Lässt man das Wasser, mit welchem man den Mehlteich zur Absonderung des Klebers wusch, absetzen, so bildet sich ein Bodensatz, der, einige Male durch Vermischen mit kaltem Wasser und Abgiessen desselben gewaschen, aus dem Stärkemehl des Mehles besteht. Da die Stärkemehlkörner der verschiedenen Gewächse auch verschiedene Gestalt haben, so ist für sie die optische Untersuchung entscheidend, ein Auffinden von sehr vereinzelten Stärkemehlkügelchen einer anderen Getreideart ist jedoch nicht als ein Beweis einer Verfälschung anzusehen. Mit Weingeist abgewaschen und anfangs bei gelinder Wärme, später im Wasserbade ausgetrocknet, beträgt der Stärkegehalt eines guten Getreidemehles 60—75 Proc. Behufs genauer Bestimmung des Stärkemehles wird das durch Aether vom Fette und dann durch Auswaschen mit Wasser vom Zucker und Dextrin befreite Mehl mit Wasser, das 2 Proc. Schwefelsäure enthält, so lange gekocht, bis durch Jodtinktur nicht mehr Bläuung erfolgt, die Lösung mit Barytcarbonat bis zur Entfernung der sauren Reaktion geschüttelt, dann filtrirt und das Filtrat im Wasserbade eingetrocknet und ausgetrocknet. Der Trockenrückstand ist Glykose, von welcher 18 Theile 16 Theilen Stärkemehl entsprechen.

Dextrin und Zuckersubstanz, die im kalten Wasser leichtlöslichen Theile, betragen im Mehl 8—12 Proc. Durch Extraktion des Mehles mit kaltem Wasser, Aufkochen des filtrirten Auszuges, nochmalige Filtration zur Abscheidung des geronnenen Eiweissstoffes und Eindampfen des Filtrats zur Trockne erhält man die Quantität dieser Stoffe.

Das Fett im Mehl wird durch Extraktion des bei 100° getrockneten Mehles mit wasserfreiem Aether, Abdunsten des Auszuges und Trocknen des Rückstandes im Wasserbade, dem Gewichte nach gefunden. Es beträgt höchstens 1,5 Proc., in der Kleie bis zu 3,5 Proc.

Kleie, Kleienmehl oder Hülsentheile betragen in einem feinen Mehle höchstens 1,5 Proc. und im weissesten besten Mehle sind sie höchstens

zu 0,5 Proc. anzunehmen. Je gröber das Mehl, je grösser der Kleiengehalt. Die Absonderung lässt sich theilweisse durch Sieben des getrockneten Mehles ausführen, wobei die gröberen Kleientheile im Siebe zurückbleiben. Zur quantitativen Bestimmung der Hülsentheile wird ein Mehlquantum von 100 Gm. mit vielem Wasser gemischt, im Wasserbade erwärmt und dann durch ein feines Haarsieb colirt. Der Rückstand wird wieder mit warmem Wasser übergossen, digerirt, colirt und sofort, bis das ablaufende Wasser völlig klar erscheint. Der Rückstand auf dem Haarsieb wird zuletzt gesammelt und bei 100° C. getrocknet. Nach *Wetzel* und *Haas* entsprechen 100 Theile der getrockneten Weizenhülse 200 Theilen Weizenkleie, und 100 Th. Roggenhülse circa 269 Theilen Roggenkleie im luftfeuchten Zustande.

Da der Fettgehalt der Kleientheile gemeiniglich 3mal so gross ist als der der Mehltheile, so kann dieser Umstand ein Anhaltspunkt zur Bestimmung der Kleientheile abgeben. Man macerirt das Mehl 2 Tage mit reinem Aether und verdunstet den Aetherauszug. Was über 1 Proc. mehr an Fettsubstanz vorhanden ist, kann auf die Kleie gerechnet werden. 3 Th. Fett entsprechen annähernd 100 Th. Kleie aus Weizen oder Roggen.

Die Kleie enthält alle Bestandtheile des Mehls, es sind aber der Zellstoff (Holzfaser, Cellulose), Fett und die Proteïnstoffe darin in grösserer Menge vertreten, wie folgende analytische Resultate ergeben:

	Nach Oudemanns:			nach Bibra:
	Weizenkleie	kurze Weizenkleie	Roggenkleie	Gerstenkleie
Wasser	14,07	14,27	14,55	12,000
Fett	2,46	2,88	1,86	2,960
Kleber, Albumin etc.	13,46	12,68	14,50	14,843
Dextrin	5,52	5,24	7,79	6,885
Stärkemehl	26,11	29,74	38,19	42,008
Holzfaser	30,80	27,21	21,35	19,400
Asche	6,52	6,26	3,35	—
Zucker	—	—	—	1,904

In der Kleie ist noch eine Substanz enthalten, welche *Mège-Mouries* Cerealin genannt hat, und die Ursache sein soll, dass das Brot aus kleienhaltigem Mehle dunkel und sauer ist. Es soll wie ein Ferment wirken, die Umsetzung des Stärkemehls in Dextrin und Glykose fördern, auf den Kleber unter Ammonbildung zersetzend einwirken und daraus eine braune gummiartige Substanz bilden. Behufs Isolirung des Cerealins soll die Kleie zunächst mit kaltem 50proc. Weingeist ausgelaugt, der Rückstand dann mit kaltem Wasser macerirt werden und das wässrige Filtrat, welches Cerealin gelöst enthält bei einer Temperatur noch unter 40° zur Trockne gebracht werden.

Aschenbestandtheile. Durch Einäschern des Mehles in kleinen Mengen und sehr starkes Glühen in einer flachen Platinschale erhält man als Rückstand die mineralischen Bestandtheile,

Sie betragen beim

	Proc.		Proc.
feinen Weizenmehl	0,8—1,0	Mittelweizenmehl	1,0—2,0
groben Weizenmehl	2,0—3,0	Weizenkleie	3,5—7,0
feinen Roggenmehl	1,0—1,2	Mittelroggenmehl	1,2—2,5
Roggenkleie	3,5—6,0	Gerstenmehl	2,0—2,5
Hafermehl	2,0—3,0	Maismehl	1,0—1,5
Reismehl	0,2—0,4	Kartoffelstärke	1,0—1,6
Bohnenmehl	2,5—3,0	Erbsenmehl	2,0—2,5
Linsen	1,6—2,0	Lupinenmehl	2,0—2,5

Durch Abreiben der Mühlsteine können die Aschenbestandtheile um 0,005 Proc. vermehrt sein. Bei einem grösseren Gehalt an Mühlsteinsand knirscht das Mehl beim Kauen zwischen den Zähnen.

Auf 1000 Theile des Mehles kommen ungefähr:

	Weizen.	Roggen.	Gerste.	Hafer.	Mais.
KaO	5 —6	4 —5	5 —6	5 —6	6 — 8
NaO	0,5 —1	Spur.	0,3—0,6	0,5 —1	6 — 7
CaO	0,5 —1	0,2—0,5	0,3—0,6	1 —2	0,2— 0,5
MgO	2 —3	1,5—2	1,5—2,5	1,5 —2,5	3 — 5
PO^5	6 —8	5 —6,5	6 —7	4,5 —6	10 —12
SO^3	0,1	Spur.	0,2—0,3	0,2 —0,4	Spur.
SiO^3	0,5 —0,7	0,5—1	4 —7	8 —12	0,1— 0,5
Cl	Spur.	Spur.	0,2—6	Spur.	
Fe^2O^3	0,05—0,1	0,08	0,1—0,2	0,05—0,15	Spur.

Auffallend gross ist der Kieselsäuregehalt der Asche des Gersten- und Hafermehls.

Die Feuchtigkeit des Mehles beträgt 8—16 Proc., in seltenen Fällen bis zu 18 Proc. Sie wird einfach durch 2—3stündiges Austrocknen des in dünner Schicht ausgebreiteten Mehles im Wasserbade bestimmt. Im Dauermehl beträgt der Gehalt durchschnittlich 10 Proc.

Bei der Untersuchung eines Getreidemehles kommen eine oder die andere der folgenden Fragen in Betracht:

I. Ist das Mehl verdorben, oder aus verdorbenen Getreide, oder unreinem Getreide bereitet, oder enthält es fremde, der Gesundheit nachtheilige Stoffe?

II. Enthält das Mehl zuviel Feuchtigkeit?

III. Wie viel Kleie enthält das Mehl und wie viel darf es enthalten?

IV. Ist das Mehl mit fremdartigen mineralischen oder erdigen Stoffen beschwert?

V. Von welcher Getreideart stammt das Mehl, oder ist dieses mit dem Mehle stärkemehlhaltiger Samen anderer Pflanzen verfälscht?

I. Verdorbenes und schlechtes Mehl, aus verdorbenem oder unreinem Getreide bereitetes Mehl. Ein verdorbenes Mehl kann entweder aus verdorbenem Getreide bereitet sein oder es ist durch einen zu grossen Feuchtigkeitsgehalt und schlechte Aufbewahrung (an nicht hinreichend luftigem oder trockenem Orte) verdorben. Ersteres Mehl zeigt vielleicht die physikalischen Eigenschaften eines guten Mehls (gewöhnlich schmeckt es süsslich), aber es lässt sich daraus kein Backwerk herstellen (z. B. Mehl aus gekeimtem Getreide). Die anormale Beschaffenheit des Klebers giebt oft hier die beste Auskunft. Im anderen Falle ist es klümpericht oder feucht, es enthält härtere Klümpchen, es hat einen besonderen auffallenden (mulstrigen) Geruch, einen unangenehmen säuerlichen oder bitteren oder ekelhaften Geschmack, welcher am Hintertheile des Gaumens eine gewisse Schärfe hinterlässt. Die Farbe ist statt weiss mehr röthlichweiss. Nicht selten findet man in einem solchen Mehle lebende oder abgestorbene Thiere, wie z. B. die Mehlmilbe (*Acarus Farinae*), ferner Vibrionen, wie das Weizenschlängelchen (*Vibrio Tritici*), welche schon in der Frucht vegetiren und die Stärkemehlbildung in derselben zurückhalten. Diese Thierchen lassen sich unter dem Mikroskop sehr leicht erkennen. Die sogenannten Mehlwürmer, die Larven des Mehlkäfers (*Tenebrio molitor*) sind 2—2,5 Ctm. lang und also leicht wahrnehmbar. Durch Absieben des Mehles lassen sie sich leicht sondern. Ueber Form und Gestalt dieser animalischen Wesen vergleiche weiter unten: optische Prüfung des Getreidemehls.

Wenn das Mehl zwischen den Mühlsteinen zu heiss wird, erleidet es eine nachtheilige Veränderung (erhitztes Mehl). In allen Fällen ist in einem verdorbenen Mehle Qualität und Quantität des Klebers mehr oder weniger verändert. Den Kleber untersucht man wie folgt:

Man vermischt circa 10 Grm. des Weizenmehles mit kaltem Wasser zu einem mässig dichten Teige, welchen man zwischen den Fingern knetet und zieht. Je weniger elastisch und zähe der Teig ist, je geringer ist das Mehl. Der aus verdorbenem Weizenmehl durch Kneten mit kaltem Wasser abgeschiedene Kleber ist gemeinlich dunkler oder etwas braun (guter feuchter Weizenkleber ist semmelgelb), hat auch wohl einen unangenehmen Geruch. Seine Quantität aus gekeimtem Getreide ist auffallend gering.

Wenn sich der Kleber nicht durch Kneten des Mehlteiges unter Wasser sondern lässt, wie beim Roggenmehl, Gerstenmehl, macerirt man das Mehl kalt mit einer circa 12,5 proc. Essigsäure. Diese löst den Kleber, ohne das Stärkemehl zu berühren. Die filtrirte Lösung wird mit Natronbicarbonat neutral gemacht und der gelöste Kleber dadurch wieder abgeschieden, indem er sich am Niveau der Flüssigkeit sammelt. Auf einem nassen leinenen Läppchen wäscht man ihn aus und trocknet ihn alsdann im Wasserbade. Die Abscheidung des Klebers kann auch in folgender Weise geschehen: 10 Grm. des Mehles giebt man in einen Glaskolben, welcher circa 50 CC. einer Mischung aus 10 CC. 10proc. Aetzammon, 15 CC. Wasser und 60 CC. 90proc. Weingeist enthält, macerirt eine Stunde, bringt dann die Mischung auf ein Filter, wäscht

den Filterrückstand mit derselben ammoniakalischen Mischung aus und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Der hier verbleibende Trockenrückstand wird nun mit kaltem Wasser behandelt, welches Zucker und Dextrin löst, nicht aber den Kleber. Dieser wird im Wasserbade getrocknet und gewogen. Endlich kann die Quantität des Klebers im Mehle aus dem Stickstoffgehalt (Bd. I, S. 526) bestimmt werden, wobei ein etwaiger Ammonsalzgehalt des verdorbenen Mehles in Abrechnung zu bringen ist. (Das Ammon wird durch Kochen des Mehles mit verdünnter Kalicarbonatlösung abgeschieden).

Ein schlechtes, gesundheitsschädliches Mehl ist auch ein solches, welches Sporen niederer Pflanzengattungen oder sonst Theile parasitischer Gebilde des Getreides enthält. Hierher gehören die

Flugbrand- oder Russbrandsporen (*Ustilago Carbo* Tulasne), welche bei mässiger optischer Vergrösserung einen schwärzlichen Staub darstellen. Sie kommen übrigens selten im Mehl vor. Die

Schmierbrand- oder Steinbrandsporen (*Tilletia Caries* Tulasne) erscheinen unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrösserung als schwarze kugel- oder linsenförmige Körperchen, welche das Mehl oder den Mehlteig übelriechend und missfarbig machen. Das

Mutterkornmehl (Mutterkorn, *Claviceps purpurea* Tulasne) macht im Getreidemehl (Roggenmehl) dieses unbedingt gesundheitsschädlich und wird die Kribbelkrankheit (Ergotismus) als eine Folge des Genusses mutterkornhaltigen Brotes angesehen. Das Mikroskop reicht hier nicht aus, das Mutterkornmehl im Getreidemehl zu entdecken. S. 157 u. 158 sind bereits Anweisungen zum Nachweise des Mutterkorns gegeben. Hier mag noch eine von *Wittstein* herrührende empirische Prüfungsmethode erwähnt werden.

Das verdächtige Mehl wird mit einer Aetzkalilauge von 1,33 spec. Gew. angerührt. Bei Gegenwart von Mutterkornmehl entwickelt sich, je nach der Menge desselben, alsbald oder etwas später der Geruch nach Häringslaake. Bei Gegenwart von nur 2 Proc. Mutterkornmehl im Roggenmehl (2 Proc. dürfte schon ein hoher Gehalt sein) entwickelt sich anfangs ein widerlich süsslicher, laugenhafter Geruch, den reines Roggenmehl unter denselben Umständen zu entwickeln pflegt, aber nach mehreren Minuten, besonders beim Erwärmen, tritt der Geruch nach Häringslaake unverkennbar hervor.

Kuhweizenmehl, Wachtelweizenmehl (Samenmehl von *Melampyrum arvense*) verschlechtert das Getreidemehl. Das aus einem damit verunreinigten Mehle bereitete Brot hat einen mehr oder weniger bitteren Geschmack, auch wohl ein bläuliches oder röthlichbläuliches Aussehen. Behufs Erkennung dieser Verunreinigung soll man circa 15 Grm. des Mehles mit einer 25—30proc. Essigsäure zu einem Teige kneten und dann im Sandbade allmälig vorsichtig erhitzen, bis Feuchtigkeit und Säure ziemlich verdampft sind. Durchschneidet man den Teig, so sollen sich auf der Schnittfläche Flecke oder Streifen von röthlichvioletter Farbe zeigen. Der Genuss des Bieres und Brotes, welche aus Kuhweizen enthaltenden Getreidefrüchten bereitet sind, soll Kopfweh erzeugen.

Mehl des Taumellolchs oder Taumelkorns (Früchte von *Lolium temulentum*) macht das Getreidemehl giftig. Zum Nachweise dieser Verunreinigung soll man eine Portion Mehl mit 85proc. Weingeist digeriren und nach dem Erkalten filtriren. Das Filtrat hat bei reinem Getreidemehl eine gelbliche Farbe (vom Kleiengehalt herrührend), bei Gegenwart von Taumellolch eine mehr oder weniger grünliche Färbung und einen widerlich zusammenziehenden Geschmack. Beim Eindampfen hinterlässt das Filtrat einen gelbgrünlichen Rückstand, welcher bei reinem Getreidemehl nicht grünlich gefärbt ist und von süsslichem Geschmack befunden wird.

II. **Feuchtigkeitsgehalt des Mehles.** In dieser Beziehung ist ein natürlicher und ein künstlich bewirkter wohl zu unterscheiden. Wie bekannt muss das Getreidekorn behufs des Mahlprocesses angefeuchtet werden. Das Mehl aus den sogenannten Amerikanischen Mahlmühlen enthält 10, höchstens 12 Proc. Feuchtigkeit, das der gewöhnlichen Bock- und Wassermühlen 14—15 Proc., höchstens 18 Proc. Ein dieses Maass überschreitender Feuchtigkeitsgehalt ist verdächtig. Die Bestimmung des Wassers geschieht einfach durch 2—3stündiges Austrocknen des in dünner Schicht ausgebreiteten Mehles in der Wärme des Wasserbades von 100° C. Bei einer Wärme bis zu 150° entweicht zwar noch mehr Wasser, es ist dieses Wasser aber als die vom Mehle natürlich gebundene Feuchtigkeit anzusehen. Im Uebrigen ist zu beachten, dass ein im Wasserbade ausgetrocknetes Mehl in feuchter Luft bis zu 15 Proc. Feuchtigkeit aufnehmen kann. Im gewöhnlichen Leben prüft man das Mehl auf seinen normalen Feuchtigkeitsgehalt durch schnelles Zusammendrücken mit der Hand, wobei es sich nicht ballen darf. In diesem Zustande lässt es sich auch aufbewahren, ohne mulstrig zu werden und die Entstehung der Milben zu veranlassen.

III. **Bestimmung des Kleiengehalts.** Die Trümmer der Corticalschichten der Getreidefrucht in dem Mehle sind meist flache, mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbte Stückchen von grösserem Umfange als die Stärkemehlkörnchen. Drückt man eine kleine Schicht Mehl mit dem Messer auf einem weissen Papierblatte aus einander, so lassen sich die Kleientheile mit der Loupe, oft auch mit unbewaffnetem Auge beobachten. Die Bestimmung des Kleiengehalts ist schon oben S. 286 erörtert. Wie viel an Kleie eine Mehlsorte enthalten dürfe, ist eine Frage, auf welche keine bestimmte Antwort zu geben ist. In meiner Praxis habe ich für das feinste Mehl (Nr. 00) 0,5 Proc. Kleie zulässig gehalten und habe stets den Gehalt für die nächste Nummer der Mehlsorte viermal so gross zulässig angenommen als in der vorhergehenden. Mehl Nr. 1 könnte dann enthalten 2,0 Proc. Kleie, Mehl Nr. 2 bis zu 8 Proc., Mehl Nr. 3 bis zu 32 Proc. Die Bestimmung des Kleiengehalts tritt selten an den Chemiker heran, ist aber dann nothwendig, wenn in forensischer Beziehung zwei oder mehrere Mehlsorten mit einander verglichen und auf Identität geprüft werden sollen. In diesem Falle sind aber die zu vergleichenden Mehlsorten auf einen möglichst gleichen Feuchtigkeitsgehalt zu reduciren und zwar durch Trocknen in derselben

Wasserbadwärme mehrere (z. B. 5) Stunden hindurch. Weizenkleie ist nach dem Trocknen gelb, Roggenkleie braungelb.

IV. Verfälschungen und Verunreinigungen des Mehles und der Kleie mit mineralischen oder erdigen Substanzen sind gerade keine seltenen und in Zeiten der Theuerung sogar häufig vorkommende. Verfälschungsmittel sind weisser Thon, weisse Mergelerde, Gypsmehl. Es werden als solche auch Kreide, Talkstein, Magnesit, Dolomit, Schwerspath angegeben, scheinen aber noch nicht im Mehle angetroffen worden zu sein. Eine Vermischung verdorbenen Mehles mit 4—5 Proc. Kalkhydrat ist von *Chevalier* constatirt worden, dürfte aber nur als eine Verbesserung und Verwendbarmachung des betreffenden Mehles anzusehen sein. Eine Verfälschung der Roggenkleie, welche zur Fütterung des Viehes bestimmt war, fand ich mit 20 Proc. Sand verfälscht. Bei Prüfung auf Sand beachte man, dass sich dieser Körper in der Kleie oder dem Mehle beim Transport abwärts senkt und in grösserer Menge am Grunde der Mehl- oder Kleienschicht ansammelt. Es kann daher vorkommen, dass die oberste Schicht vollkommen frei von Sand gefunden wird. Eine Verfälschung mit mineralischen Stoffen ergiebt sich in allen Fällen aus der Aschenmenge, wenn diese die S. 388 Bd. II. angegebenen Posten um mehr als das Doppelte überschreitet. Es ist hier ein starker Mühlsteindetrit, welcher die natürlichen Mineralbestandtheile des Mehles vermehrt, stets in Anrechnung zu bringen, derselbe überschreitet aber nie 0,1 Proc. des Mehles und beträgt gemeinlich nur 0,005 Proc.

Behufs Erkennung der Verfälschung aus ihrer natürlichen unveränderten Beschaffenheit giebt man circa 5 Grm. des wohldurchmischten und lufttrocknen Mehles oder der Kleie in einen Reagircylinder, übergiesst mit 20—25 CC. Chloroform und schüttelt kräftig. Die Mischung hat ein weissliches Ansehen, ist aber noch so durchscheinend, dass darin Substanzen, welche mit Hast zu Boden sinken, zu erkennen sind. Dann giebt man 10—15 Tropfen Wasser hinzu und schüttelt innerhalb 5 Minuten wiederholt um. Bei reinem Mehl (welches trocken specifisch ebenso schwer oder schwerer als Chloroform ist) bildet sich nun eine milchige Schicht, welche die Mehltheile einschliesst, nach dem Niveau des Chloroforms strebt und sich in der oberen Chloroformschicht ansammelt. Bei Gegenwart mineralischer Beimischungen werden diese sich nur zu einem Bruchtheile ihrer Menge alsbald am Grunde des Chloroforms ansammeln, das übrige den Mehlpartikeln adhäriren. Bei gelinder und oft wiederholter Agitation der oberen Mehlschicht lösen sich aber die anhängenden mineralischen Theilchen und sinken ihrer specifischen Schwere folgend zu Boden. Bei einer Verfälschung eines Weizenmehles mit einem weissen Thone (Porzellanthon?) konnten auf diese Weise im Verlaufe einer Stunde fast $^9/_{10}$ als Bodensatz gesammelt werden. Nachdem ein für die Untersuchung hinreichend starker Bodensatz sich angesammelt hat, giebt man mit Hilfe eines Glasstabes 8—10 Tropfen 25proc. Salzsäure hinzu und vermischt dieselben durch Agitiren mittelst eines Glasstabes mit der Mehlschicht, welche sich in wenigen Augenblicken in eine gelatinöse Masse verwandelt

und mehrere Minuten später mit einem hölzernen oder hörnernen Spatel abgenommen und beseitigt werden kann, um den mineralischen Bodensatz sammt Chloroform in eine Schale zu schütten. Sand lässt sich auf diese Weise vom Mehle oder der Kleie vollständig sondern, leichter und bequemer aber bestimmt man den Sand, wenn man 25 Grm. Mehl mit 200 CC. Wasser und 10 CC. 25proc. Salzsäure bis zum Aufkochen erhitzt, den Sand absetzen lässt, die Flüssigkeit decanthirt, den Bodensatz mit starkverdünnter Salpetersäure nochmals aufkocht, auswäscht, trocknet und glüht.

Man hat schon öfter das Mehl mit Blei verunreinigt angetroffen. Diese Verunreinigung hat ihren Ursprung in den defecten und mit Blei ausgegossenen Mühlsteinen. Kann erst in der Asche von mindestens 100 Grm. Mehl eine Spur Blei nachgewiesen werden, so dürfte diese Verunreinigung nicht gesundheitsschädlich angesehen werden.

V. Bestimmung der Abstammung des Getreidemehles und der Beimischungen fremder stärkemehlhaltiger Stoffe. Zuerst sollen chemische und pysikalische Prüfungsmethoden angeführt werden, darauf die optischen.

Das Weizenmehl wird, je nachdem es Kleientheile enthält oder nicht, als Semmelmehl und Aftermehl unterschieden. Das Semmelmehl enthält höchstens bis zu 1,0 Proc. Kleientheile, das Aftermehl bis zu 5,0 Proc. Weizenmehl ist rein weiss und an dem eigenthümlichen Verhalten seines Klebers beim Behandeln des Teiges mit Wasser auch an der Form seiner Stärkemehlkörnchen zu erkennen und von anderen Mehlarten zu unterscheiden. Behufs Unterscheidung der besten Sorte unter mehreren Sorten Weizenmehl mischt man 10 Grm. von jeder Sorte genau mit 5 Grm. Wasser in einem Glasschälchen zu einem Teige und lässt eine halbe Stunde stehen. Der dann beim Befühlen sich am dichtesten erweisende Teig deutet auf das beste Weizenmehl, der weichste auf die schlechteste Qualität. Die Qualität in dieser Art ist gewöhnlich abhängig von dem Boden und dem Klima des Mutterweizens.

Das Roggenmehl ist stets von geringerer Weisse als das Weizenmehl, die mittleren Sorten Roggenmehl sind sogar grauweiss, weil beim Mahlen der Roggenfrucht viel mehr Kleientheile in das Mehl übergehen als bei der Weizenfrucht. Das Roggenmehl unterscheidet sich von dem Weizenmehl theils durch die Form der Stärkemehlkörnchen, theils durch das Verhalten seines Klebers; denn wenn man aus dem Mehle mit kaltem Wasser einen dicken Teig macht und diesen mit kaltem Wasser behandelt, so verwandelt er sich zu einem dünnen Breie, ohne Klebersubstanz in elastischer Form zurückzulassen. Im Uebrigen sind bis auf einen grösseren Kleiengehalt die Bestandtheile des Roggenmehls dieselben wie die des Weizenmehles.

Gerstenmehl hat einen gelblichweissen Farbenton und giebt über 2 Proc. kieselsäurereiche Asche. Die Form und Grösse seiner Stärkemehlkörnchen und das Verhalten seines Klebers unterscheiden es vom Weizenmehl.

1) Weizenmehl wird als das beste Mehl geschätzt, hat auch im Handel den höchsten Preis, es ist daher manchen Verfälschungen durch

Mehl von Roggen (Roggenmehl), Gerstenmehl, Maismehl, Bohnenmehl, Kartoffelstärke ausgesetzt. Verfälschungen mit Erbsenmehl und dem Mehle aus farbigen Samen und Früchten kommen nicht vor. Zur Prüfung des Weizenmehls ist zunächst das Verhalten des Klebers zu erforschen und zwar in der Weise, wie oben S. 389 angegeben ist. Reiner frischer Weizenkleber ist homogen, von hellgelber Farbe, leicht knetbar ohne den Fingern anzuhaften oder zu zerreissen oder zu zerbröckeln.

Der auf mechanischem Wege abgeschiedene Kleber aus einem mit Roggenmehl gemischten Weizenmehle ist weniger homogen, von graugelbbräunlicher Farbe, klebrig und hält beim Kneten weniger zusammen. Hat man diesen Kleber mit ammoniakalischem verdünnten Weingeist (siehe oben S. 385) extrahirt, nach der angegebenen Methode mit Wasser gewaschen und dann im Filtrum an der Luft trocknen lassen, so wird er dunkelbraun, der Kleber aus reinem Weizenmehl unter denselben Verhältnissen gelbbräunlich. — Der auf mechanischem Wege abgesonderte Kleber aus einem Gemisch aus Weizenmehl und Gerstenmehl ist nicht zusammenhängend, bröcklig, nicht klebend, braunröthlich und scheint aus wurmförmig in einander gedrehten Fäden zu bestehen. — Der Kleber aus einem Gemisch von Weizenmehl und Hafermehl ist schwärzlichgelb und zeigt an seiner Oberfläche eine Menge kleiner Punkte. — Der Kleber aus einem Gemisch aus Weizenmehl und Maismehl ist gelblich, nicht klebrig und etwas fest, denn zu einer kleinen Kugel geformt und auf einen Porzellanteller gelegt, drückt er sich nicht zu einem flachen Kuchen breit.

2) Circa 2 Gm. des fraglichen Weizenmehls werden mit einer farblosen, circa 10proc. Aetzkalilauge übergossen und durchschüttelt. Die Lauge löst das Mehl zu einer gelatinösen Masse, welche sich während eines 1—2stündigen Beiseitestellens bei reinem Weizenmehl nicht färbt, bei Gegenwart anderer Mehlarten (ausser Bohnenmehl und Maismehl) gelblich, gelb oder röthlichgelb wird. Grobes Weizenmehl ist vor dem Versuche durch Sieben von den Kleientheilen zu befreien.

3) Roggenmehl im Weizenmehl wird nach *C. Cailletet* in folgender Weise erkannt: In eine trockne Flasche giebt man circa 50 CC. Aether und 20 Gm. des zu prüfenden Mehles und schüttelt eine Minute hindurch kräftig um. Den abfiltrirten Aether, welcher das fette Oel des Mehles aufgenommen hat, lässt man in einer Schale bei circa 30° abdunsten, vermischt dann die zurückbleibende fettige Substanz mit circa 1 CC. eines Gemisches aus gleichen Volumen 25proc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure und beobachtet die daraus resultirende Färbung. Das fette Oel des Weizens färbt sich hierbei nur gelb, das Oel des Roggens aber kirschroth, ein Gemenge aus Weizen- und Roggenmehl um so intensiver rothgelb, jemehr Roggenmehl vorhanden ist.

4) Gerstenmehl im Roggen- oder Weizenmehl. Wird eine Portion Mehl mit vielem heissem Wasser gemischt und durch ein Haarsiebchen gegossen, dann 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich alsdann aus Gerstenmehl weisses unlösliches Stärkemehl (Hordeïn) ab. Was unter denselben Umständen Weizen- und Roggenmehl absetzen, ist

unbedeutend und nicht undurchsichtig weiss. Eine andere Probe besteht (bei Abwesenheit des Mehles aus Hülsenfrüchten) darin, eine Quantität des Mehles mit der fünffachen Menge eines 60proc. Weingeists eine Viertelstunde im Wasserbade bei circa 50° zu digeriren und nach dem Erkalten zu filtriren. Versetzt man das Filtrat mit Bleiacetatlösung, so entsteht eine Trübung, welche beim Erwärmen bis auf 60° C. alsbald in leichte gelblichweisse, voluminöse oder starke Flocken übergeht, welche sich abscheiden. Weizenmehl giebt unter denselben Umständen nur eine geringe opalisirende Trübung, Roggenmehl zwar eine etwas stärkere, aber in beiden Fällen findet die Abscheidung eines flockigen Niederschlages nicht statt. Bei Gegenwart von Maismehl findet nur eine ganz weisse, geringe, feinflockige Absonderung statt.

5) Maismehl im Roggen- oder Weizenmehl. Der Oelgehalt des Maismehles ist 2—3mal grösser als im Roggen- oder Weizenmehl. Schüttelt man das Mehl mit einer 20fachen Menge 10proc. Kalilauge, so ist die Flüssigkeit nach dem Absetzen klar und (grünlich-) gelb, wenn Maismehl gegenwärtig war; oder schüttelt man das Mehl mit verdünnter Salpetersäure, versetzt alsdann mit Kalicarbonatlösung, so bemerkt man nach dem Aufbrausen gelbliche Flocken, welche von orangegelben Punkten umgeben sind. Mehr Sicherheit gewährt die Probe, wenn man circa 2 Gm. des Mehles mit 25 CC. kaltem Wasser mischt, 15—20 Minuten stehen lässt, dann filtrirt und dem Filtrat 3 Tropfen concentrirte Essigsäure zusetzt. Es entsteht dadurch eine flockige Trübung, beim Erwärmen bis auf 50° C. tritt vollständige Coagulation ein und am Grunde der Flüssigkeit sammelt sich ein gelbweisslicher flockiger Niederschlag (Zeïn). Weizenmehl bildet unter denselben Umständen nur eine weisslich opalisirende Flüssigkeit; Roggenmehl giebt vielleicht eine flockige Trübung, welche aber beim Erwärmen wieder verschwindet. Wie Roggenmehl verhalten sich auch andere Getreidemehlarten, jedoch machen Buchweizenmehl und Hülsenfruchtmehl eine Ausnahme.

6) Buchweizenmehl im Weizen- oder Roggenmehl zeigt vielleicht hier und da schwärzliche Punkte, von dem Pericarp des Buchweizens herrührend. Werden 2 Gm. des Mehles mit 30 CC. kaltem Wasser geschüttelt und dann nach Verlauf einer halben Stunde filtrirt, 10 CC. des Filtrats mit 6 Tropfen conc. Essigsäure versetzt, so entsteht sofort eine Trübung, aus welcher ein fadiges, zaseriges Gerinsel hervorgeht, welches sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, die untere Flüssigkeit aber klar oder opalisirend lassend.

7) Kartoffelstärke im Weizen- oder Roggenmehl. Man giebt etwas des Mehls in ein Glasschälchen und übergiesst es mit einer circa 20fachen Menge einer aus 2,5 Gm. trocknem geschmolzenem Aetzkali und 100 CC. destill. Wasser bereiteten Lösung und rührt um. Gegenwärtige Kartoffelstärke schwillt stark an und es entsteht ein gallertartiges Magma. Mischt man ferner 1 Th. des Mehles mit 10 CC. einer Mischung aus gleichen Volumen 25proc. reiner Salzsäure und Wasser und schüttelt kräftig um, so entsteht eine gelatinöse Flüssigkeit, welche allmälig den Geruch nach frischen Hülsen der *Vicia faba* entwickelt.

Eine annähernde Bestimmung der Menge der beigemischten Kartoffelstärke lässt sich durch Schlämmen des Mehles mittelst verdünnten Weingeistes sehr leicht möglich machen, denn die Kartoffelstärkekörnchen sind specifisch schwerer als die Getreidestärkemehlkörnchen.

8) Hülsenfruchtmehl im Getreidemehl. Das der Verfälschung mit Hülsenfruchtmehl verdächtige Getreidemehl wird mit heissem Wasser zu einem dünnen Teige angerührt und zwischen den Handflächen gerieben. Hierbei entwickelt sich der den Hülsenfrüchten eigenthümliche Geruch, welcher sich bei Gegenwart von Bohnenmehl besonders bemerkbar macht.

Die Absonderung des Legumins ist die geeignetere Probe auf die Gegenwart von Hülsenfruchtmehl. Das fragliche Mehl wird mit 20 Th. destillirtem Wasser in einem Kölbchen geschüttelt und nach einer halben Stunde auf ein Filter gebracht. Das Filtrat erhitzt man bis zum Aufkochen, um Eiweiss zu coaguliren und filtrirt nochmals. 10 CC. des kalten Filtrats mit 4—6 Tropfen conc. Essigsäure versetzt, geben einen weissen oder weisslichen Niederschlag (Legumin), welcher sich beim Aufkochen als Gerinsel abscheidet und in der Ruhe zu Boden sinkt. Ist man mit dem Zusatze der Essigsäure vorsichtig gewesen, so wird gegenwärtiges Bohnenlegumin die Flüssigkeit weit stärker milchig machen als das Legumin anderer Hülsenfrüchte. Die Lactescenz dauert hier auch nach dem Aufkochen der Flüssigkeit fort, dann aber bildet sich in der Ruhe ein Bodensatz und die Flüssigkeit wird klar. Erbsenlegumin scheidet sich nach dem Erhitzen schneller ab, schwimmt grossflockiger in der klaren Flüssigkeit und setzt sich in der Ruhe auch schneller ab. Man muss die Fällung nothwendig einige Male mit verschiedenen Mengen Essigsäure versuchen, weil ein Ueberschuss dieser letzteren die Flüssigkeit mit Erbsenlegumin auch beim Aufkochen milchig lässt. (Erbsen- und Linsenmehl dürfte man übrigens kaum als Verfälschung des Getreidemehles begegnen). Bei Gegenwart von Buchweizenmehl und Maismehl würden ähnliche Reactionen erfolgen (vrgl. oben unter 6). Wird nach dem Absetzen des Niederschlages ein $1\frac{1}{2}$faches Volum 10proc. Aetzammon hinzugemischt und aufgekocht, so erscheinen alsbald die ungelöst bleibenden Leguminflocken von Erbsen gelb oder gelblich. Zur Beobachtung hält man das Reagirglas dem Lichte zugewendet gegen einen schattigen Theil des Zimmers. Das wässrige Filtrat aus Weizen- und Roggenmehl wird durch die Essigsäure nicht oder nur in soweit opalisirend trübe, dass es einen ziemlichen Grad der Durchsichtigkeit bewahrt und selbst beim Aufkochen keinen Niederschlag abscheidet.

Wird das durch dreimalige Extraction mit kaltem Wasser aus einer gewissen Menge Mehl gewonnene und in vorerwähnter Weise abgeschiedene Legumin in einem tarirten Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen und trocken gemacht, so giebt seine Menge einen Anhalt zur Bestimmung der dem Getreidemehle zugesetzten Menge Hülsenfruchtmehl. 18 Th. Legumin entsprechen annähernd 100 Th. Bohnen- oder Erbsenmehl oder 80 Th. Linsenmehl.

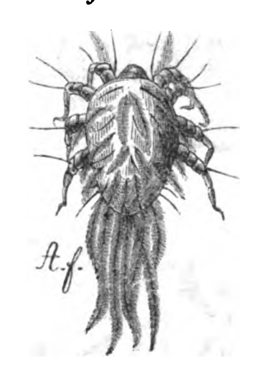
Zur weiteren Constatirung der Gegenwart des Bohnenmehls wird aus

dem Mehle ein Auszug mittelst verdünnten Weingeists gemacht, derselbe durch Eindampfen concentrirt und mit einer verdünnten Eisenchlorürlösung versetzt; eine grünschwärzliche Färbung, welche sich allmälig einstellt, ergiebt den Gerbstoff der Samenschale der Bohnen.

Leinsamenmehl im Getreidemehl soll als Verfälschung vorgekommen sein. Eine Vermischung der Getreidekleie damit ist eher zu vermuthen, erscheint dann aber als keine grobe Fälschung, da sie die Verwendung der Kleie als Viehfutter nicht beeinträchtigt. Behufs Nachweises des Leinsamenmehles rührt man eine Portion des Mehles mit einer 10proc. Aetzkalilauge auf einer Glastafel an und prüft mit Loupe und Mikroskop. Die Gegenwart des Leinmehls documentirt sich durch eine Menge kleiner, viereckiger, gleichgrosser, dunkler, rother oder braunrother (etwas glänzender) Körperchen von gleicher Grösse oder wohl gar durch grössere Stücke der dunklen Samenhaut, welche durch helle, sich kreuzende Linien in Quadratfelder getheilt ist.

Optische Prüfung des Getreidemehls. Eine solche ist neben den chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden unumgänglich nothwendig, wenn man über die Art der Verfälschung des Mehles sicheren Aufschluss finden will.

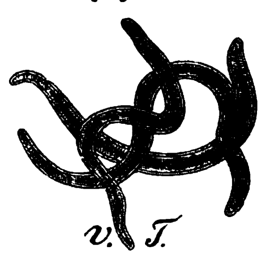
Fig. 41.



Mehlmilbe, 100fache Vergrösserung.

Die Mehlmilbe (*Acarus Farinae*) findet sich in Mehl ein, welches an einem nicht hinreichend luftigen Orte aufbewahrt wird oder zu feucht ist. Dieses ekelhafte Thierchen vermehrt sich in unendlicher Menge, so dass selbst auf 10 Stärkemehlkügelchen des Mehles 1 Milbe gezählt werden kann. Ein solches Mehl schmeckt bitterlich und wird im gewöhnlichen Leben mit miethig (milbig) bezeichnet. Das aus einem milbigen Mehle gebackene Brod ist nicht der Gesundheit nachtheilig, aber doch von widrigem Geschmacke und jedenfalls ekelhaft.

Fig. 42.



Weizenschlängelchen 120fache Vergr.

Weizenschlängelchen, Getreidevibrionen (*Vibrio Tritici*). Dieses Thierchen kann schon im Fruchtkorn, wenn das Getreide gemäht lange auf dem Felde liegt und starken Witterungswechseln ausgesetzt ist, entstehen. Das Mehl scheint durch die Gegenwart dieses Thierchens gerade keine Veränderung im Geschmack zu erleiden.

Fig. 43.



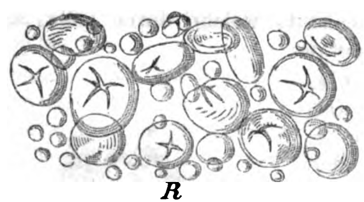
Mehlwurm. Natürl. Grösse.

Mehlwürmer sind bekannte Geschöpfe, welche oft absichtlich als Vogelfutter gezüchtet werden. Der Mehlwurm ist die Larve des Mehlkäfers oder Müllers (*Tenebrio molitor*), eines schwarzen, glänzenden, unten braunrothen Käfers mit zart ge-

streiften Flügeldecken, welcher in Mühlen und Backstuben selten fehlt. Die Larve des Mehlkäfers ist röthlichgelb, etwas harthäutig und von der Gestalt, wie beistehende Figur angiebt.

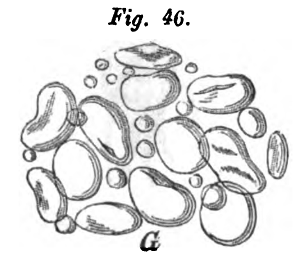
Weizenstärkemehlkörnchen zeigen unter dem Mikroskop eine mehr oder weniger rundliche, meist abgeplattete, gleichsam linsenförmige Gestalt. Sie sind meist in zwei Grössen vertreten, und zwar als sehr grosse und sehr kleine, selten ohne Uebergangsstufen in diesen Grössen. Der Kern oder der Nabel ist bei den grossen noch nicht bei 400-facher Vergrösserung zu erkennen. Versetzt man die Stärkemehlkörnchen auf dem Objectglase in eine rollende Bewegung, so findet man sie in ihrer Breitenausdehnung gebogen, grubig, genug nicht symmetrisch. Im Weizenmehl findet man nicht selten einige wenige Roggenstärkemehlkörnchen, ohne dass eine Verfälschung des Weizenmehls mit Roggenmehl anzunehmen ist.

Fig. 44.



Weizenstärkemehlkörnchen, 200-fache Vergrösserung.

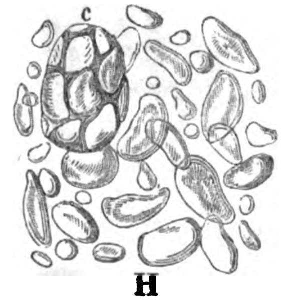
Fig. 45.



Roggenstärkemehlkörnchen. 250fache Vergr.

Roggenstärkemehlkörnchen. Diese sind meist kugelig, in ihrer grossen Form durchschnittlich etwas grösser als die grossen Weizenstärkekörnchen, dagegen in ihrer kleinen Form kleiner als die kleinen Weizenstärkekörnchen. Die grossen Körnchen zeigen einen 1—5mal liniär, meist kreuzförmig, gestreiften Kern oder Nabel, wodurch sich diese Art Stärkemehl von anderen Arten wesentlich unterscheidet.

Fig. 46.



Gerstenstärkemehlkörnchen. 400fache Vergrösserung.

Gerstenstärkemehlkörnchen sind den Weizenstärkemehlkörnchen einigermaassen ähnlich und daher von diesen schwer zu unterscheiden. Sie zeigen im Ganzen wenige runde Conturen, einige sogar schwache Längs- und Querrisse, andere haben auch wohl eine längliche Form. Eine Beimischung von Gerstenmehl zu Weizenmehl kommt selten vor.

Fig. 47.

Haferstärkemehlkörnchen. 450fache Vergrösserung. c. Conglomerat der Stärkekörnchen.

Haferstärkemehlkörnchen unterscheiden sich durch ihre Apfelkernform und die spindeligen Verlängerungen der Körnchen an einem Ende des Körperchens, so wie durch die etwas eingedrückte Form. Neben einzelnen Körnchen findet sich hin und wieder ein Conglomerat mehrerer Körnchen, welches eine rundliche Form darbietet. Ihre Unterscheidung von anderen Stärkemehlarten ist daher nicht schwierig.

Maisstärkemehlkörnchen. Diese haben einigermaassen eine polygone Form und nähern sich den Haferstärkemehlkörnchen, nur zeigen sie deutlich den Nabel.

Fig. 48.





Maisstärkemehlkörnchen
200fache 400fache
Vergrösserung.

Reisstärkemehlkörnchen zeigen unter dem Mikroskop kleine eckige, scharf ausgeprägt polyedrische Körnchen, daneben Conglomerate derselben von kugliger oder eiförmiger Gestalt.

Fig. 49.



Stärkemehlkörnchen des Reis, einzelne u. Conglomerate. 400f. Vergrösserung.

Fig. 50.



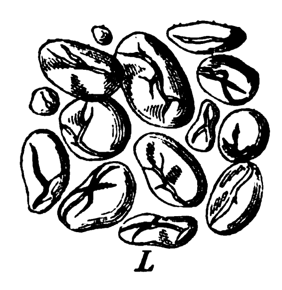
Kartoffelstärkemehlkörnchen, 200f. Vergrösserung.

Buchweizenstärkemehlkörnchen sind sehr klein und haben eine polyedrische Gestalt, zeigen aber deutlich den Nabel und unterscheiden sich hierdurch von den Reisstärkemehlkörnchen.

Kartoffelstärkemehlkörnchen sind von augenfällig verschiedener Gestalt und Grösse den Getreidestärkekörnchen gegenüber. Sie sind gross, mehr oder weniger birnförmig, haben einen am schmäleren Ende liegenden Nabel, welchen deutliche concentrische Schichten umgeben. Einige Körnchen haben selbst zwei Nabel.

Hülsenfruchtstärkemehl. Das Stärkemehl der Hülsenfrüchte, wie der Bohnen, Erbsen, Linsen, zeigen im Ganzen ovale oder nierenförmige Conturen, wenige eine runde oder kuglige Form, fast alle haben einen länglichen oder sternförmigen Riss oder Sprung, welcher über den Nabel durch die ganze Fläche des Körnchens verläuft. Viele der Körnchen bieten daher die Gestalt der ungebrannten Kaffeebohnen.

Fig. 51.





Stärkemehlkügelchen der Hülsenfrüchte. 300—400fache Vergr.

Fig. 52.



Stärkemehlkörnchen der Samen der Rosskastanie. 300fache Vergrösserung.

Rosskastanienstärkemehlkörnchen. Das entbitterte Stärkemehl des Rosskastaniensamens soll auch zur Verfälschung des Weizenmehls benutzt worden sein. Der Nachweis erfolgt aus der theils unregel-

mässigen, theils spindelartigen Form der Stärkemehlkörnchen, welche an und für sich klein und von verschiedener Grösse sind.

Backwerk. Brot. Man unterscheidet im gewöhnlichen Leben Schwarz- und Weissbrot, ersteres aus Roggenmehl, letzteres aus Weizenmehl dargestellt. Die gewöhnlich geübte Methode der Bereitung des Schwarzbrotes ist folgende. Circa 100 Gewichtsth. bis auf circa 30° C. durchwärmtes Mehl werden mit 66 Thl. Wasser, welches bis auf 30—35° C. erwärmt ist, oder mit Kleienwasser, zu einem Teige geknetet, mit 1—1¼ Th. Sauerteig, d. h. in Gährung befindlichem Brotteig, und circa 1 Th. Kochsalz innig durchmischt, mit Mehl überstreut an einem Orte von circa 30° C. 4—6 Stunden sich überlassen und wenn der Teig locker und voluminöser geworden (aufgegangen) ist, in Brote umgearbeitet und diese nach Verlauf einer Stunde in den bis auf 200° C. erhitzten Backofen geschoben. In Folge der durch den Sauerteig eingeleiteten Gährung bildet sich Weingeist und Kohlensäure, unter theilweiser Umsetzung des Stärkemehls in Dextrin und Glykose und Bildung von kleinen Mengen Milchsäure. In der Wärme des Backofens nimmt die Dextrinbildung ihren Fortgang. Zur Weissbrotbereitung nimmt man keinen Sauerteig, sondern Bierhefe oder Presshefe. Es sind seit den letzten 20 Jahren mehrere Brotbereitungsmethoden eingeführt, denen gegenüber die alte mit Brotgährung verbundene immer noch das schmackhafteste Brot liefert. Zu den neueren Methoden gehören die Erzeugung der Lockerkeit und Porosität des Brotes durch Einpressen von Luft oder Kohlensäure in den Brotteig oder die Anwendung von Kohlensäure entwickelnden Backpulvern und Salzen, wie z. B.:

Ammonsequicarbonat (Hirschhornsalz) zerfällt in der Wärme der Backhitze in Ammon, Kohlensäure und Ammonbicarbonat. Erstere beiden Zersetzungstheile lockern das Backwerk auf und machen es porös, letzteres verdampft zum Theil und ein Rest bleibt im Backwerk zurück, ohne auf den Geschmack oder Geruch einen Einfluss auszuüben, denn Ammonbicarbonat ist fast geschmacklos und ohne Geruch. Der Gehalt an diesem Bicarbonat ist sogar sehr bedeutend, wenn das verwendete Sesquicarbonat eine sogenannte zerfallene Waare, zu einem grossen Theile aus Bicarbonat bestehend, war. Das Ammonsesquicarbonat wird für feinere Backwaare sehr häufig benutzt.

Natronbicarbonat und Salzsäure. Bei Anwendung dieser beiden Stoffe, von denen jeder mit einer gewissen Menge Mehl gemischt wird, und welche in dieser Mischung durch einander geknetet werden, resultirt Kohlensäure und Chlornatrium (Kochsalz). Auf 100 Kilog. Mehl (Roggenmehl) nimmt man 1 Kilogramm gewöhnliches Natronbicarbonat und 1,725 Kilog. oder 1,536 Liter 25proc. Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, also eine Spur mehr Säure als zur völligen Zersetzung des Bicarbonats nöthig ist, dann circa 1 Kilog. Kochsalz und circa 70 Liter Wasser. Das Natronbicarbonat ist nicht nur nicht rein, es enthält auch mehrere Procente Feuchtigkeit, so dass das oben angegebene

Verhältniss des Salzes zur Säure nur ein durchschnittliches ist. In einem auf diese Weise bereiteten Brote wird man die Verunreinigungen des Natronbicarbonats und der Salzsäure wieder antreffen. Die schädlichste dieser Verunreinigungen ist Arsenigsäure, wenn keine reine Salzsäure zur Verwendung kam, dennoch dürfte dieses Gift nur in solcher Verdünnung im Brote enthalten sein, dass ein Nachtheil für die Gesundheit nicht zu erwarten ist.

Horsford's Backpulver (*Yeast-powdre*) besteht aus zwei Pulverarten: 1) dem Säurepulver, einer Mischung aus sauren Phosphaten der Kalkerde und Magnesia und 2) dem Alkalipulver, einem Gemisch aus 5,0 Natriumbicarbonat und 4,43 Chlorkalium. Auf 100 Kilog. Mehl werden 2,6 Kilog. Säurepulver und 1,6 Kilog. Alkalipulver verwendet. Das auf diese Weise bereitete Brot wird verhältnissmässig eine grössere Menge Aschenbestandtheile, mehr Phosphate und Alkali ausgeben.

Amerikanisches Backpulver ist ein Gemisch aus gepulvertem Weinstein (Kalibitartrat) und Natronbicarbonat.

Kalkwasser (nach *Liebig*) giebt ein schönes und gutes Roggenbrot.

Die Entscheidung, ob Brot nach der einen oder der anderen Methode gebacken ist, ergiebt die Analyse. In dem auf dem gewöhnlichen Wege mit Sauerteig bereiteten Brote wird man stets kleine Mengen Milchsäure, auch wohl Essigsäure antreffen.

Die Bestandtheile des Brotes sind in diesem in sehr verschiedenen Verhältnissen vertreten. 100 Roggenmehl geben je nach seinem Feuchtigkeitszustande und nach der Grösse und Form der Brote 125 bis 135 Brot, 100 feines Weizenmehl 135—145 Brot, 100 mittleres Weizenmehl 125—135 Brot. Der Feuchtigkeitsgehalt des gutgebackenen Brotes kann daher unter Heranziehung des Feuchtigkeitsgehalts des Mehles 35—45 Proc. betragen. Der Wassergehalt des nach der alten Methode durch Sauerteiggährung bereiteten Brotes ist meist geringer, als eines nach einer anderen Methode bereiteten. Je reicher das Mehl an Stärkemehl oder je feiner es ist, um so mehr wird es Wasser binden. Durchschnittlich besteht das Brot aus 40 Proc. Feuchtigkeit und 60 Proc. Trockensubstanz. Der durch die Brotgährung entstehende Mehlverlust ist auf 2 Proc. von der normalfeuchten Mehlmenge zu veranschlagen und der Feuchtigkeitsgehalt des Mehles (13—15 Proc.) zu bestimmen. Liegt das betreffende Mehl nicht vor, so ist ein Feuchtigkeitsgehalt von 14 Proc. anzunehmen. Die Rinde des Brotes enthält kaum halb soviel Feuchtigkeit wie die Krume, es müssen also für eine analytische Untersuchung, da auch das Verhältniss von Rinde zur Krume kein bestimmtes ist, von einem Brote eine Vertical- und eine Horizontal-Schnitte, jede von gleicher Dicke und durch die innere Mitte des Brotes entnommen, zur Austrocknung (bei 100—110° C.) verwendet werden.

Der Aschengehalt des Brotes bewegt sich, den Kochsalzgehalt abgerechnet, zwischen 0,6—0,8 Proc.; selten erreicht er mehr und giebt dann Raum zur Annahme von mineralischen Substanzen oder einer Bereitung des Brotes nach einer der oben angegebenen neueren Verfahrungsweisen.

Der Aschengehalt der Krume zu dem der Rinde verhält sich annähernd wie 2 : 3. In 100 Th. Brot findet sich gewöhlich zugesetztes Kochsalz 0,5—1,0 Proc. In der Asche ist also zuerst die Kochsalzmenge zu bestimmen und von der Aschenmenge in Abzug zu bringen, um den natürlichen Aschengehalt zu erfahren. Die Asche enthält (das Kochsalz abgerechnet) 40—50 Prc. Phosphorsäure, 3—6 Proc. Kalkerde, 8—12 Proc. Magnesia, Schwefelsäure bis zu 1 Proc., Kieselsäure bis 3 Proc., Eisenoxyd 1—4 Proc. (die grössere Menge Eisenoxyd entstammt zum Theil einem eisenhaltigen Wasser, welches zur Brotbereitung verwendet wurde).

Der Gehalt des Brotes an Dextrin, löslicher Stärke und Glykose (Zucker) ist je nach dem Grade des Gährungsaktes und dem Wärmemaasse des Backofens ein sehr verschiedener, auch ist davon in der Rinde stets mehr als in der Krume enthalten. Das im Wasserbade ausgetrocknete Brot enthält in der Krume 13—18 Proc. Dextrin mit löslicher Stärke und 2—5 Proc. Glykose, in der Rinde 15—20 Proc. Dextrin mit löslicher Stärke und 3—5 Proc. Glykose. Das im Wasser ausgetrocknete und zu einem groben Pulver zerriebene Brot wird, nach der Behandlung mit Aether, mit Wasser von + 10 bis 12° C. extrahirt, der Auszug bis zur dünnen Syrupsconsistenz eingedampft und mit 90proc. Weingeist ausgefällt. Der Niederschlag ist Dextrin mit löslicher Stärke, in der weingeistigen Flüssigkeit bleibt Glykose in Lösung.

Der Stärkemehlgehalt des frischen Brotes beträgt 40—50 Proc., des im Wasserbade ausgetrockneten Brotes 63—83 Proc. Er bleibt im Rückstande nach der Behandlung des Brotes mit Aether und kaltem Wasser und wird, durch verdünnte Säure in Glykose verwandelt, nach den S. 360 angegebenen Methoden quantitativ bestimmt.

Die Proteïnsubstanzen oder stickstoffhaltigen Körper im Brote, welches im Wasserbade ausgetrocknet ist, betragen 7,5—15 Proc. Behufs ihrer Bestimmung ist es gerathen, die Stickstoffmenge nach der Bd. I, S. 526 angegebenen Methode oder nach dem unter „Dünger und Dungsubstanzen" angegebenen Verfahren zu bestimmen und 16 Th. Stickstoff gleich 100 Th. Proteïnsubstanz zu rechnen. Für eine Reihe vergleichender Analysen genügt folgende Procedur: Man giebt den gepulverten Trockenrückstand von 100 Gm. Brot zu einem Malzaufgusse, digerirt bei 50—65° einen halben Tag, bis alles Stärkemehl in Dextrin und Glykose umgesetzt ist und ein Tropfen der Flüssigkeit mit Jodwasser sich nicht mehr bläut. Die nun zum grössten Theile ungelöst gebliebene Proteïnsubstanz wird gesammelt, mit Wasser abgewaschen und bei 100—110° getrocknet und gewogen. Ihr Gewicht mit 1,25 multiplicirt ergiebt annähernd den Gehalt aller im Brote vorhanden gewesenen Proteïnsubstanzen.

Brotarten giebt es eine grosse Anzahl, je nach Art des Getreides und Beschaffenheit des Getreidemehls oder den Zusätzen bei der Brotbereitung.

Weissbrot hat Weizenmehl zur Grundlage und verdient den Namen Stärkemehlbrot, weil sein Gehalt an stickstoffhaltigen Nährstoffen auf das geringste Maas herabgeht, dennoch ist der Wahn allgemein, das Brot für

schöner und besser zu erhalten, je weisser es ist. Das kleinere Backwerk aus Weizenmehl, wie Semmel, Zwieback, Milchbrod, hat einen Zusatz von Milch. Weissbrot trocknet schneller an der Luft aus, als das Schwarzbrot, welches Roggenmehl zur Grundlage hat. Kleienhaltiges Roggenmehl giebt das sogenannte Landbrot, hausbackene Brot, aus. Commissbrot und westphälischer Pumpernickel werden aus stark kleienhaltigem Mehle gebacken. Diese beiden letzteren Brotarten sind besonders nahrhaft.

Gerstenbrot ist schwerer und gröber als Roggenbrot und wird an der Luft schnell trocken.

Haferbrot ist noch schwärzer, grobkrumig und trocknet ebenfalls schnell aus.

Maisbrot ist weiss, schwer und trocken.

Gemengbrot hat Gemische des Roggenmehls entweder mit Gerstenmehl oder Hafermehl oder Kartoffeln zur Grundlage.

Weniger schmackhaft wird das Roggenbrot durch Zusätze von Bohnenmehl, Erbsenmehl, Saubohnenmehl (dem Mehle der Pferdebohnen, *Vicia Faba*). Dass ein Brot dieser letzteren Art gesundheitsschädlich sei, ist eine Einbildung, und sollte der Verkauf eines solchen Gemengbrotes in Zeiten der Noth gestattet sein, wenn der betreffende Bäcker dem Käufer von der Zusammensetzung des Gemengbrotes Mittheilung macht. In diesem Falle fällt der Dolus ex proposito von selbst. Brot mit Reismehl enthält circa 8 Proc. Wasser mehr als Roggenbrot.

Kleberbrot (als Nahrungsmittel für Diabetiker) wird aus Roggenmehl und Weizenkleber, wie solcher bei der Fabrikation der Weizenstärke abfällt, bereitet. Dadurch, dass man den Kleber 24 Stunden in Wasser von circa 35° C. liegen lässt, verliert er seine Zähigkeit und seinen strengen Zusammenhang und wird zur Verbackung mit Mehl tauglich. Der Stickstoffgehalt eines solchen Brotes ist circa $1^1/_2$ mal grösser als in gewöhnlichem Brote.

In Zeiten grosser Theuerung werden dem Brotmehle verschiedene Substanzen beigemischt, entweder zum Zweck der Volumvermehrung, oder in betrügerischer Absicht. Solche Substanzen sind Knochenmehl, Rindenpulver, Queckenwurzelmehl, Strohmehl oder kleingehacktes Stroh, Veilchenwurzelmehl, Gyps, weisser Thon, Mergel; auch Verfälschungen mit Magnesit und Dolomit sollen vorgekommen sein.

Mehl aus sogenanntem ausgewachsenen Getreide oder aus Getreidefrucht, welche längere Zeit feucht gelegen hat, giebt kein Brot mit den äusseren Eigenschaften wie gutes Mehl, theils wegen eines grösseren Dextringehaltes, theils weil der Kleber und die anderen Proteïnsubstanzen der Getreidefrucht in der Weise verändert sind, dass sie ihre natürliche Zähigkeit und Elasticität, sowie das Vermögen gegen 70 Proc. ihres Gewichts Feuchtigkeit aufzunehmen und an sich zu halten, ohne dabei feucht zu erscheinen, verloren haben. Ein solches Mehl kann durch Zusatz sehr geringer Mengen (circa $^1/_{15000}$) Kupfervitriol oder (circa $^1/_{1000}$) Alaun wieder zur Brotbereitung geschickt gemacht werden; es werden aber von der Gesundheitspolizei sowohl Kupfervitriol wie Alaun, trotz der unwesent-

lichen Mengen derselben in einem Nahrungsmittel, als der Gesundheit schädliche Substanzen erachtet. Der Kupfervitriolzusatz soll in Belgien, der Alaunzusatz in England gang und gebe sein. Ein sehr geringer Alaunzusatz, welcher nicht über $^1/_{500}$ der Mehlmenge hinausgeht, gewöhnlich weniger beträgt, theilt dem Brote nicht den geringsten nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit mit, denn der Alaun ist in dem Brote nicht mehr als solcher vorhanden und in Verbindungen umgesetzt, welche der physiologischen Wirkungen des Thonerdesulfats völlig baar sind. Ein so kleiner Alaunzusatz sollte in Hungerjahren, welche gewöhnlich Folge nasser Jahre sind, sogar erlaubt sein und die Bäcker und das Publikum von Seiten der Gesundheitspolizei über die Grösse des Alaunzusatzes belehrt werden. $^1/_{15000}$—$^1/_{20000}$ Kupfervitriol im Brote ist ohne allen Einfluss auf die Gesundheit, dennoch wäre ein solcher Zusatz immer strafbar, da sich mit Alaun derselbe Zweck erreichen lässt. Einige Bäcker sollen sogar durch Stehen in Kupfergefässen grünspanhaltig gewordenes Kleienwasser zum Backen verwenden.

Mineralische Verunreinigungen und mineralische Gifte sind im Brote oft angetroffen worden. Die mineralischen Verunreinigungen sind, wie oben schon bemerkt ist, entweder absichtliche oder zufällige, in Zeiten grosser Theuerung sogar häufige. Die Aschenquantität giebt über die Anwesenheit solcher mineralischen Substanzen die nächste Andeutung, und ist dann auf Knochenerde, Gyps, weissen Thon, Kreidemergel, Thonmergel, Mergel in erster Linie, dann auf Magnesit (Magnesiacarbonat) und Dolomit (Kalkmagnesiacarbonat) zu vigiliren. Alle diese Substnzen sind gewöhnlich nicht erst bei der Brotbereitung zugesetzt, sondern waren schon dem Getreidemehle beigemischt.

Giftige mineralische Substanzen sind Blei, Bleioxyd, herrührend von Mühlsteinen, deren defecte Stellen mit Blei ausgefüllt sind; ferner Arsenigsäure (Arsenik), welche in Gestalt des Giftmehles entweder aus Versehen oder aus Rache oder Schabernak dem Mehle beigemischt wurde. Auch Zusatz von Phosphorbrei (Rattengift) aus rachsüchtigem Motive ist vorgekommen. Ein Gehalt an Kupfervitriol oder Zinkvitriol, welche zur Verbesserung verdorbenen Brotmehles benutzt werden, darf nicht übersehen werden. Geringe Spuren Kupfer können im Brote vorhanden sein, da sie theils ein nicht seltener Bestandtheil des Getreidemehls sind, theils durch das in kupfernen Geräthschaften warm gemachte (ammonhaltige) Backwasser oder Kleienwasser in das Brot hineingerathen. Giebt das Brot 0,0015 Proc. Kupfermetall aus, so ist auch ein Kupervitriolzusatz bei der Brotbereitung wahrscheinlich. *Donny* fand in sechs Brotsorten als Minimum 0,0007 Proc., als Maximum 0,0021 Proc. Kupfer. Um das Brot auf Kupfergehalt zu prüfen, betupft man eine glatte Schnittfläche des Brotes mit einer dünnen Ferrocyankaliumlösung. Der geringste Gehalt an Kupfersalz würde sich durch eine mehr oder weniger rothbraune Färbung zu erkennen geben. Oder man digerirt circa 20 Gm. des frischen zerriebenen Brotes mit 50 CC. eines Gemisches aus 3 CC. 25proc. reiner Salzsäure, 35 CC. 90proc. Weingeist und 12 CC. Wasser eine halbe Stunde, presst dann in einem Colatorium aus, filtrirt circa

10 CC. ab, versetzt diese mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure und stellt einen blanken Zinkstab hinein. Bei Gegenwart von Kupfer findet sich im Verlaufe einer Stunde der eingetauchte Theil des Zinkstabes mit locker ansitzendem schwarzbraunem Kupfer überzogen.

Giftige vegetabilische Stoffe im Brote sind bereits im Brotmehle vorhanden, wie Mutterkorn, giftige Stoffe der Samen verschiedener Pflanzen, wie das Githagin (Seifenstoff aus dem Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago* L.), Rhinantin (Bitterstoff der Samen von *Rinanthus*-Arten). Verschimmeltes Brot hat sich auch zuweilen giftig erwiesen.

Die Untersuchung oder Analyse des Brotes hat gemeinlich nur den Zweck, ungehörige Substanzen im Brote nachzuweisen, seltener die Bestimmung der Güte und der Art. Die Untersuchung richtet sich nach der gestellten Frage; es ist z. B. eine überflüssige Mühe, den Gehalt an Dextrin, Zucker, Proteïnstoffen zu bestimmen, wenn nur der Nachweis über die An- und Abwesenheit mineralischer Stoffe oder Gifte gefordert wird. Ist die Bestimmung der Art des Brotes aufgegeben, so ist allerdings eine genauere Bestimmung der Bestandtheile behufs Vergleichung mit den Mehlanalysen (S. 378) nöthig. Die Fragen, welche einer Brotanalyse zum Grunde liegen, sind:

1) Ist das Brot ausgebacken oder nicht, wie ist sein Geruch, Geschmack, die Austrocknung an der Luft?

2) Ist der Wassergehalt normal?

3) Entspricht der Aschengehalt den normalen Verhältnissen im reinen Getreidebrote?

4) Sind mineralische Zusätze dem Brotmehle oder während der Brotbereitung gemacht, aus betrügerischen Motiven oder zum Zwecke der Brotbereitung nach irgend einer Methode? Enthält es mineralische Gifte?

5) Enthält das Brot organische, der Gesundheit nachtheilige oder giftige Stoffe?

6) Welcher Art ist das Brot? Hat es vegetabilische Zusätze erhalten, welche nicht Getreidemehl sind?

I. Zur Beantwortung der ersten Frage hat man zu prüfen den Geruch und Geschmack, die Porosität und Schwammigkeit der Krume, Farbe, Härte, Dicke der Rinde, und darauf zu achten, ob das Brot abgebacken oder wasserstriemig ist, oder im Innern grosse Risse und Spalten hat, ob die Krume nach Verlauf von 3 mal 24 Stunden nach dem Backen durch Kneten zwischen den trocknen Fingern sich zu einem Teige umwandeln lässt. Roggenbrot in unverletzter Form, 2—3 Kilog. schwer, mit nicht zu dicker Kruste, verliert durch Verdunstung bei mittlerer Temperatur (15—18° C.) die ersten 24 Stunden durchschnittlich den $^1/_{150}$ Theil seines Gewichts Feuchtigkeit, am zweiten Tage $^1/_{250}$, am dritten Tage $^1/_{300}$, am vierten Tage $^1/_{450}$, am fünften Tage $^1/_{600}$, am sechsten Tage $^1/_{900}$, am siebenten Tage $^1/_{1000}$. Ein 2 Kilogramm schweres Rundbrot wog nach 7 Tagen (8 $\times$ 24 Stunden) nur noch 1961 Gm., ein 3320 Gm. schweres Langbrot wog nach 7 Tagen 3250 Gm., nach 14 Tagen 3190 Gm. In

feuchter Luft wird der Trockenverlust etwas geringer, bei mehr als 18° C. ein grösserer sein, jedoch nimmt trocknes Brot in feuchter Luft wiederum Feuchtigkeit auf. Die angegebenen Zahlen dienen einigermassen als Anhalt für Gewichtsdifferenzen bei Brotlieferungen und Versendungen. Gemengebrot trocknet weit schneller aus oder wird in kurzer Zeit hart. Austrocknung und Hartwerden werden durch Beimischungen von Bohnenmehl, Kartoffelmehl, Reismehl, Rosskastanienmehl sehr gefördert.

II. Gutes Mehl und gute, richtige Backoperation lassen ein Brot mit einem Wassergehalt von 35—45 Proc. erwarten. Die geringere Menge Feuchtigkeit trifft man bei dem Brote, welches schon einige Tage alt ist, und beim Schwarzbrote an, die grössere Menge bei frischem Brote und dem Weissbrote. Da Krume und Rinde einen verschiedenen Wassergehalt aufweisen, so sind die oben S. 401 angegebenen Schnitten aus dem Brote zu entnehmen. Die Austrocknung geschieht erst im Wasserbade, dann im Glycerinbade bei 110° C.

III. u. IV. Die Einäscherung des im Vorhergehenden bemerkten ausgetrockneten und gröblich zerriebenen Brotes geschieht anfangs bei mässiger Flamme in einer unbedeckten Platinschale, so dass eine langsame Verkohlung erzielt wird, dann erst wird Rothglühhitze angewendet, bis aus der kohligen Masse keine sichtbaren Dämpfe mehr aufsteigen. Diese kohlige Masse wird zerrieben und mit kaltem Wasser ausgelaugt, dann wieder in die Platinschale zurückgebracht und stark geglüht, bis völlige Einäscherung oder wenigstens doch eine wenig Kohle enthaltende Masse resultirt. Diese wird nun in den vorhin gesammelten wässrigen Auszug gegeben und mit diesem eingedampft, zur Trockne gebracht und schwach geglüht. Der Glührückstand repräsentirt die Asche des Brotes und wird gewogen, dann in ein Kölbchen gegeben, mit der 16fachen Menge 60proc. Weingeist übergossen, eine Stunde hindurch macerit und nun auf ein Filter gebracht und mit einem gleichen 60proc. Weingeist*) ausgewaschen. Der Weingeist enthält dann alle gegenwärtigen Chlormetalle, deren Chlor quantitativ nach einer der bekannten Methoden bestimmt wird. Die Chlormenge mit 1,648 multiplicirt ergiebt die Menge des zugesetzten Kochsalzes, dessen Menge von der Summe der Asche abgezogen wird, um das Gewicht des wirklichen Aschengehaltes zu erfahren. Hält sich dieser zwischen 0,4—0,6 Proc. vom nicht ausgetrockneten, oder zwischen 0,6—0,9 Proc. des bei 110° ausgetrockneten Brotes, so liegt kaum eine Verfälschung des Brotes mit mineralischen Stoffen vor. Bei einer grösseren Menge Asche ist die Brotasche quantitativ zu untersuchen und ihre Bestandtheile mit den Aschenbestandtheilen des Mehles (S. 384) und den S. 404 angegebenen Verfälschungsmitteln zu vergleichen. Lag eine Verfälschung mit Carbonaten vor, so wird das Pulver des getrockneten Brotes beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure aufbrausen. Die Asche wird gleichzeitig auf Kupfer, Zink und Blei (siehe oben S. 404) untersucht und deren Mengen bestimmt. Man beachte hier, dass diese Metalle in der Asche als reducirte Metalle vorhan-

*) 16 Th. eines 60proc. Weingeists lösen ohne Anwendung von Wärme 1 Th. Chlornatrium.

den sein können, und zu ihrer Lösung ein Behandeln der Asche mit verdünnter Salpetersäure erforderlich ist.

Eine Prüfung auf Arsenigsäure kann nach der *Hager*'schen Methode geschehen, indem man verdünnte Schwefelsäure, Zink und einige Krümel des trocknen Brotes in ein langes Cylinderglas giebt und den mit Reagenzpapieren armirten Kork aufsetzt (vergl. Bd. I, S. 509, 510). Hiermit lässt sich gleichzeitig eine Prüfung auf Phosphor oder Phosphorigsäure verbinden. Behufs quantitativer Bestimmung des Gehalts an Arsenigsäure sind aus dem Brote an verschiedenen Stellen mindestens 3 Schnitten zu entnehmen, jede für sich auszutrocknen, die Trockensubstanz mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Kalinitrat und $^1/_{20}$ Natroncarbonat zu mischen, das Gemisch in kleinen Portionen in einen glühenden Porcellantiegel einzutragen und dann völlig einzuäschern. Bei Arsenigsäure enthaltendem Brote fand man das Gift nie gleichmässig durch die Brotmasse vertheilt, daher ist aus Vorsicht die Einäscherung von mindestens 3 Schnitten aus verschiedenen Stellen des Brotes erforderlich.

Ein Alaunzusatz bei der Brotbereitung ergiebt sich zum Theil aus der Aschenanalyse, denn Alaunerde ist kein normaler Bestandtheil des Getreidemehls und kann in dieses nur zufällig als Verunreinigung der Getreidefrucht mit thonhaltiger Ackererde hineingekommen sein. Die gleichzeitige Gegenwart von mehr als 1 Proc. der Aschenmenge an Schwefelsäure würde jeden Zweifel heben. Die Thonerde wird aus der Asche mit Kalioder Natronlauge extrahirt, aus der alkalischen Lösung durch Salmiak ausgefällt und der Niederschlag, aus Phosphat und Silicat der Thonerde bestehend, auf eine der Bd. I, S. 521 u. 522 angebenen Methoden behandelt, um die Thonerde endlich als Al^2O^3 zu wägen. $Al^2O^3 \times 9{,}23 = KO, SO^3, Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO$.

Nach *Hadon* und *Carter Moffat* soll Alaun enthaltendes Brot in eine verdünnte Campecheholzabkochung durch 12 Stunden gelegt oder mit Campecheholztinctur benetzt eine purpurrothe Farbenreaction hervorbringen. Es ist diese Reaction eine sehr fragliche, denn die Bestandtheile des Alauns sind nicht mehr als Alaun im Brote vorhanden und die Thonerde als unlösliches Phosphat und Silicat hört auf, die Farbe der Campecheholzlösung charakteristisch zu verändern. Der krystallisirte Alaun, welcher im Brote als verbessernder Zusatz vorhanden ist, beträgt übrigens höchstens 0,15 Proc. und hört bei dieser Verdünnung auf, eine Farbenreaction hervorzubringen. In der Vermischung mit Mehl ist der Alaun noch unzersetzt und giebt dann jene Reaction. *L. A. Buchner* sagt darüber: Bei einer jüngst von einer Behörde gewünschten Untersuchung verschiedener Mehlsorten auf eine vermuthete Beimengung von Alaun, Gyps und Pottasche nahm ich Veranlassung, auch obige Probe zu versuchen. Hierbei überzeugte ich mich, dass, wenn man auf mit dem Finger etwas zusammengedrücktes Mehl, gleichviel ob Weizen- oder Rogenmehl, einen Tropfen einer weingeistigen Auflösung von Campecheholz-Extract fallen lässt, ein bräunlich gelber Flecken entsteht, wenn das Mehl alaunfrei ist. Ist aber dem Mehle Alaunpulver beigemengt, so nimmt der durch diese Tinctur erzeugte Flecken, wenn die Alaunmenge nicht weniger als 1 bis 2 Proc. beträgt, eine grau-

lichblaue oder grauviolette Farbe an. Bei $^1/_2$ Proc. Alaungehalt war der von der Tinctur bewirkte röthlichgelbe Flecken mit einem blaugrauen Saume umgeben, und auf dem Flecken selbst konnte man mittelst der Loupe deutlich blaue Punkte erkennen; bei $^1/_4$ Proc. Alaunzusatz war der graublaue Rand nicht mehr recht deutlich sichtbar, wohl aber konnten bei aufmerksamer Beobachtung mittelst der Loupe noch einzelne kleine blaue Punkte im gelben Flecken wahrgenommen werden. Meinen Beobachtungen zufolge ist dies die äusserste Grenze der Wahrnehmung eines Zusatzes von Alaun zum Mehl nach dem erwähnten Verfahren.

V. Fremdartige Samen und Früchte sollen das Brot färben. Der Samen von Ackerklee (*Trifolium arvense L.*) soll dem Brote eine blutrothe, der Samen von Acker-Wachtelweizen (*Melampyrum arvense L.*) eine röthliche, bläuliche bis schwarze Farbe, von Roggentrespe (*Bromus secalinus L.*) eine schwarze, von Klappertopfarten (*Rhinanthus hirsutus, Rh. Christa-galli L.*) eine schwarzblaue Färbung mittheilen, ohne der Gesundheit schädlich zu sein. Der Klappertopfsamen kann in einem Mehle aus nichtgesiebtem Getreide vorkommen. Er soll das Brot feucht und klebrig machen und ihm einen ekelhaften, süsslichen Geschmack mittheilen. Die violettschwarze Färbung des Brotes soll schon durch 1 — 2 Proc. Klappertopfsamen im Mehle erzeugt werden. Die Ursache dieser Färbung des Brotes liegt nach *H. Ludwig* in der Veränderung eines Chromogens jener Samen, welches er mit Rhinantin bezeichnete. — Die Samen sind flügellos, schwer zerreiblich und enthalten, wie *Ludwig* weiter berichtet, gegen 8 Proc. fettes Oel von grünlicher Farbe und leinöl- und fischthranartigem Geruche. Als man die gepulverten Samen mit kochendem starkem Weingeist extrahirte, erhielt man eine gelblichgrüne Tinktur, welche beim Verdunsten ein Gemenge von fettem Oel und schiefergrauer, in's Bläuliche und Grünliche schillernder wässriger Lösung hinterliess. Nach Entfernung des Oeles durch Aether blieb eine trübe Flüssigkeit, aus welcher durch Filtration eine schleimige, bläulichgraue Substanz entfernt wurde. Die wässrige Lösung färbte sich beim Abdampfen im Wasserbade bläulichgrün. Als eine Probe der wässrigen Lösung nach Zusatz von Weingeist und verdünnter Schwefelsäure erhitzt wurde, nahm sie eine grünlichblaue bis bläulichgrüne, darauf schmutzig violette, endlich fast schwarze Färbung an. Eine Probe der wässrigen Lösung mit Salzsäure vermischt erhitzt, wurde rasch geschwärzt und in der Lösung war Zucker nachweisbar. Die abgeschiedenen schwarzen Flocken lösten sich nicht in Natronlauge. Essigsäure konnte mit der wässrigen Lösung erhitzt werden, ohne eine Veränderung der Farbe zu verursachen. Die zum Syrup eingedampfte wässrige Lösung gab beim Stehen sternförmig gruppirte Prismen des neuen Stoffes, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Das Rhinantin bildet nach *Ludwig* farblose Krystalle von bitterlich süssem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser und in Weingeist, nicht in Aether; reagirt neutral. Die wässrige Lösung nimmt durch Alkalien eine gelbliche Farbe an, wird durch Eisensalze und Bleisalze nicht verändert, reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, wird durch kalte Salpetersäure, warme Schwefelsäure oder Salzsäure tiefbraun, in beiden letzteren

Fällen unter Entwicklung eines aromatischen Getreidegeruchs. Lässt man Salzsäure kochend einwirken, so scheiden sich schwarzbraune Flocken aus; die davon abfiltrirte Lösung ist schwach bräunlich und reducirt kalische Kupferlösung beim Kochen, enthält mithin Zucker. Conc. Schwefelsäure schwärzt das Rhinantin schon in der Kälte. Die reine wässrige Lösung reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Die weingeistige Lösung des Rhinantins wird beim Erwärmen mit Salzsäure intensiv blaugrün. Bei 100° C. verliert das Rhinantin 10,7 Proc. Wasser. Dem krystallisirten Rhinanthin giebt *Ludwig* die Formel $C^{58}H^{52}O^{40}+8HO$, dem schwarzbraunen Spaltungsproducte, dem Rhinanthogenin, die Formel $C^{34}H^{20}O^{8}$.

Der Gesundheit nicht zuträglich ist das Mehl des Samens der Kornrade (*Agrostemma Githago L.*), über dessen Nachweis bereits S. 250, Bd. II., Anweisung gegeben ist. Auch dieser Samen färbt das Roggenbrot bläulich.

Das Mehl des Mutterkorns (*Secale cornutum*) macht das Brot giftig und ist bei einem Gehalt des Brotes von 3—4 Proc. dieses Pilzes Ursache der sogenannten Kornstaupe, Kriebelkrankheit (*Ergotismus*), welche nicht selten einen letalen Ausgang nimmt. Hierüber und über den Nachweis des Mutterkorns ist auf S. 156—158, Bd. II., nachzusehen.

Ein strychninhaltiges Brod, welches zwar noch nicht beachtet ist, könnte seinen Ursprung einer Verwechselung mit strychninhaltiger Getreidefrucht, welche als Mäusegift gebraucht wird, verdanken. Der Geschmack des Brotes würde bitter sein.

Das Mehl der Früchte vom Taumellolch oder Schwindelhafer (*Lolium temulentum L.*), welcher in nassen Jahren besonders wuchert, macht das Brot giftig. Die Wirkung ist hauptsächlich auf Gehirn und Rückenmark gerichtet. Symptome der Vergiftung sind Schwindel, Ohrensausen, Verminderung des Sehvermögens, Zittern der Zunge, Gliederzittern, Delirien, Erbrechen, auch wohl Taubheit, Strangurie, Katharsis. Obgleich man den Taumellolch zu den milderen narkotischen Mitteln zählt, und Todesfälle dadurch in den letzten 50 Jahren nicht bekannt geworden sind, so sollen die Epidemien, welche im Jahre 1588 im schlesischen Gebirge, 1709—1737 und 1756 im Helsingland, 1756 im Ostgöthaland, 1817 in verschiedenen Gegenden Deutschlands herrschten, nur Folge des Genusses von Taumellolch haltendem Brote gewesen sein. Die Krankheitserscheinungen in diesen Epidemien sollen in Schwindel, Zittern, Angst, in vielen Fällen in Wahnsinn, Lähmungen, Blindheit, Gedächtnissschwäche, mit erfolgendem Tode, in milderen Fällen in Kopfschmerzen, Bangigkeit, tiefem Schlaf, Erbrechen, Geschwülsten bestanden haben. Es ist Sache der Gesundheitspolizei, dass nur gut ausgesiebtes und gereinigtes Getreidekorn auf den Markt gebracht und von den Müllern nur ein solches Getreidekorn gemahlen werden darf. In einigen Ländern existiren hierüber Verordnungen, in anderen nicht.

Das Taumellolch haltende Brot soll eine dunklere Farbe, einen unangenehmen Geruch und bittersüssen scharfen Geschmack haben. Der giftige Bitterstoff in den Taumellolchfrüchten wurde von *Bley* mit Loliin be-

zeichnet und soll ein schmutzig weisses, in Wasser und Weingeist ziemlich lösliches, aus weingeistiger Lösung durch Aether fällbares Pulver darstellen, dagegen erhielten es *Ludwig* und *Stahl* in Form einer zähen, gelben, in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist löslichen Masse von bitterem kratzendem Geschmack, welche sich durch Einwirkung verdünnter Säuren in Glykose und flüchtige Säuren spalten liess.

Verschimmeltes Brot hat sich zuweilen giftig erwiesen und sind nach dem Genuss desselben Vergiftungen mit letalem Ausgange vorgekommen. Da aber verschimmeltes Brot auch häufig genossen wird, ohne dass Unwohlsein nachfolgt, so muss ein Brotschimmel existiren, welcher giftig ist. Hier ist allein die optische Prüfung und der Befund des Geschmacks und Geruchs maassgebend. Ein Schimmeln des Brotes erfolgt in feuchten, geschlossenen Räumen, in dumpfen Kellern, wenn es nass wird und nicht schnell wieder abtrocknet. Den gewöhnlichen Brotschimmel bilden *Penicillium glaucum*, kenntlich an seiner blaugrünlichen Farbe, und *Ascophora mucedo*, kenntlich an den in der Reife schwarzen Sporangien. Man hat auch das Brot mit rothem Schimmel (*Oidium aurantiacum*) und dem gewöhnlichen Schimmel (*Mucor mucedo*) angetroffen.

VI. Die Art des Brotes ist theils durch die empirische Kenntniss von den verschiedenen Brotarten, theils mittelst des Mikroskopes zu bestimmen und müssen daher die unter Mehl (S. 402 bis 404) gemachten Angaben zu Rathe gezogen werden. In der Krume des Brotes existiren immer noch unveränderte Stärkemehlkörnchen, welche ihre Abstammung erkennen lassen. Behufs mikroskopischer Erforschung des Mehles der Hülsensamen zerrührt man etwas von der Brotkrume mit einer 8—10proc. Aetzkalilauge und bringt davon auf das Objectglas, wo dann das Zellengewebe der Leguminosensamen leicht erkannt werden wird.

Conditorwaaren und Zuckergebäck werden gewöhnlich mit Hilfe des Ammonsesquicarbonats dargestellt und dazu meist nur feinstes Weizenmehl verwendet. Gemeinlich bieten die Farben, womit sie gefärbt oder bemalt sind, ein Object der Untersuchung und sind diese hauptsächlich auf Blei, Kupfer und Arsen zu prüfen. Vergl. unter Farben und Pigmente.

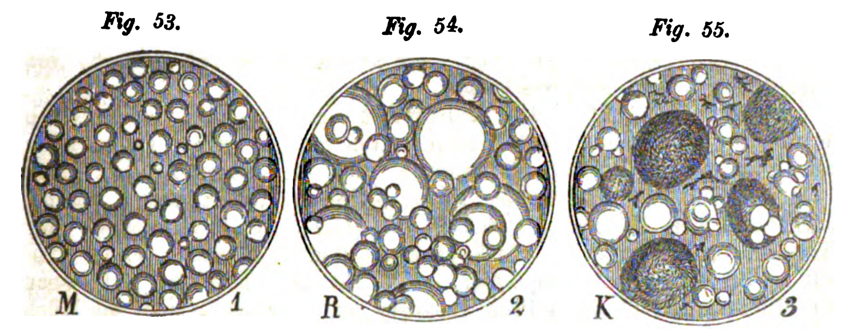
Milch der Säugethiere. Kuhmilch. Die Milch der Säugethiere ist eine emulsionsähnliche Flüssigkeit und als eine Lösung von Milchzucker, Caseïn und Albumin (Lactoproteïnstoffen),*) extraktiven Stoffen, Salzen, Spuren Harnstoff zu betrachten, in welcher sich Fett in Gestalt sehr kleiner, unter dem Mikroskope scharfbegrenzter, homogener, farbloser und durchsichtiger Kügelchen (Fetttröpfchen) gleichmässig suspendirt finden. Jedes dieser Kügelchen ist mit einer Caseïnhülle umgeben, geeignet, ein Zusammen-

---

*) Caseïn und Albumin der Milch sind Proteïnate des Kalis oder Natrons, d. h. Verbindungen des Caseïns und Albumins mit Kali oder Natron. Sie reagiren daher auch alkalisch.

fliessen zu verhindern. Der Gehalt der Milch an den vorhin benannten Substanzen wechselt je nach der Gattung, der Nahrungsweise und dem Futter, der Lebensweise, dem geschlechtlichen Zustande und dem Gesundheitsstande des Thieres.

Fig. 53. *Fig. 54.* *Fig. 55.*



M. 1. Kuhmilch, circa 500fache Vergr.   R. 2. Milchrahm, circa 500fache Vergr.   K. 3. Kolostrum, circa 500fache Vergr.

Die Milch verschiedener Säugethiere enthält:

Kuhmilch (spec. Gew. 1,033, im Minimum 1,026, im Maximum 1,040) in Procenten 85 — 89 Wasser und 11 — 15 feste Bestandtheile, unter letzeren 4—5,6 Milchzucker, 3,3—6 Caseïn, 0,3—0,45 Albumin, 2,5 — 5 Fett, 0,4 — 0,5 anorganische Stoffe oder Asche. Letztere fand *Haidlen* bei der Milch von zwei verschiedenen Kühen zu 0,49 Proc. und bestehend aus

Natron	0,042	0,045
Chlorkalium	0,144	0,183
Chlornatrium	0,024	0,034
Kalkphosphat	0,231	0,344
Magnesiaphosphat	0,042	0,064
Ferriphosphat	0,007	0,097

Kuhmilch reagirt schwach alkalisch oder ist neutral, selten etwas sauer.

Frauenmilch (spec. Gew. 1,030 — 1,034) in Procenten 3,5—6,0 Milchzucker, 2,5—4,0 Caseïn, 0,2—0,35 Albumin, 2—3 Fett, 3—4 anorganische Stoffe. *Wildenstein* fand die Asche der Frauenmilch bestehend in Procenten aus 10,73 Chlornatrium, 26,33 Chlorkalium, 21,44 Kali, 18,78 Kalkerde, 0,87 Magnesia, 19,0 Phosphorsäure, 0,21 Ferrisulfat, 2,64 Schwefelsäure. Die Frauenmilch reagirt alkalisch, wird daher weniger schnell sauer als andere Milch und ist bläulicher und süsser als Kuhmilch.

Ziegenmilch (spec. Gew. circa 1,036) in Procenten 4—5 Milchzucker, 4—6 Caseïn incl. Albumin, 4—5 Proc. Fett. Der Geschmack ist fade und süsslich und der Geruch eigenthümlich (bockig), jedoch giebt es bei uns eine Ziegenart, deren Milch diesen Geruch nicht hat. Ziegenmilch ist sehr weiss und dicklich und gerinnt in Klumpen.

Eselsmilch (spec. Gew. 1,025—1,035) in Procenten 4,5—7,0 Milch-

zucker, 2—2,3 Caseïn, 1—1,3 Fett. Eselmilch ist der Frauenmilch sehr ähnlich, jedoch etwas wässriger und wird leichter sauer.

Pferdemilch (spec. Gew. 1,034—1,045) in Procenten 7—8,5 Milchzucker, 10—15 (?) Caseïn, 5—7 Fett.

Schaafmilch (spec. Gew. 1,035—1,041) in Procenten 4—5,5 Milchzucker, 8—15 Caseïn, 4—10 Fett. Sie ist sehr weiss und dicklich, von angenehmem Geruch und Geschmack.

Die Reaction der Milch der Carnivoren ist meist sauer, diejenige der Milch der Herbivoren alkalisch oder neutral, selten sauer, die der Frauenmilch stets alkalisch. Die alkalische Reaction oder die Neutralität der Milch verändert sich beim Stehen der Milch, selbst im luftverdünnten Raume, indem sich der Milchzucker allmälig in Milchsäure (nach Angabe der Chemiker neben Weingeist- und Kohlensäurebildung) umsetzt. Dieser Process ist bei warmer Lufttemperatur um so thätiger, hört aber auf, wenn der Milchsäuregehalt auf 4 Proc. gestiegen ist. Endlich gesteht die Milch zu einer Gallerte, sie gerinnt. Aufgekochte Milch hält diesen Process des Sauerwerdens und Gerinnens längere Zeit zurück.

In der Ruhe steigt der grösste Theil der Fettkügelchen, seiner specifischen Schwere folgend, an die Oberfläche und bildet hier mit der Milch eine fettreichere Schicht, den Rahm oder die Sahne. Diese Sonderung nimmt schon in der Milchdrüse des Thieres ihren Anfang und es erklärt sich daraus der Umstand, dass die zuletzt abgemolkene Milch am fettreichsten ist.

Die Milch ist zur Zeit der beginnenden Lactation stets reicher an Albumin und ärmer an Caseïn, auch der Fett- und Milchsäuregehalt ist ein geringerer, mit der Dauer der Lactation nimmt der Gehalt an Caseïn, Fett und Milchzucker zu, der Gehalt an Albumin ab, bis zu dem Punkte eines normalen Verhältnisses, insofern Nahrung und Jahreszeit keinen Einfluss ausübten.

Gute Kuhmilch ist weiss, mit einem Stich ins Gelbliche oder Bläuliche, schmeckt milde, angenehm, fühlt sich fettig an und entwickelt beim Kochen den eigenthümlichen Milchgeruch. Sie reagirt schwach alkalisch oder ist neutral. In der Ruhe scheidet sie sich wie jede andere Milch in zwei Schichten, in eine obere, gelbliche, fettreichere, Rahm, und in eine untere, mattweisse, fettarme. Letztere, vom Rahm befreit, ist die sogenannte abgenommene oder abgerahmte Milch. Wird die Kuhmilch in der Ruhe sauer, so coagulirt das Caseïn und gesteht gallertähnlich. Sie heisst dann geronnene Milch. Da abgenommene Milch 10—20 Stunden gestanden hat, so wird sie auch kleine Mengen Milchsäure gebildet und damit ihre alkalische oder neutrale Eigenschaft eingebüsst haben. Eine abgenommene Milch charakterisirt sich stets durch eine schwach saure Reaction, wenn ihr nicht ein künstlicher Zusatz von Natronbicarbonat gemacht ist. Eine gestandene Milch hat wegen des geringen Säuregehalts gewöhnlich die Eigenthümlichkeit, beim Aufkochen zu gerinnen (zusammenzulaufen). Wird geronnene Milch erwärmt oder gute frische Milch mit Kälberlab versetzt und erwärmt, so findet eine vollständige Coagulation ihres Caseïngehaltes statt und es sondert sich von dem Caseïncoagulum

eine etwas trübe, wässrige, schwach gelblichgrüne Flüssigkeit, die sogenannten Molken, ab, welche den Milchzucker, einen grossen Theil der Salze und kleine Mengen Albumin enthält.

Die dickliche, gelbliche oder gelbe Milch, welche die Kuh und jedes andere weibliche Säugethier in den ersten Tagen nach dem Gebären (Kalben) giebt, heisst Kolostrum (*colostrum*). Diese Milch schmeckt fade, reagirt deutlich alkalisch und enthält mehr Albumin, kein oder weniger Caseïn und Milchzucker als gewöhnliche Milch. Sie wirkt gelind abführend. Unter dem Mikroskop sind die Fettkügelchen weniger scharf begrenzt und von verschiedener Grösse, sie schwimmen nicht frei, sondern hängen zu Gruppen aneinander, und man findet zwischen diesen Gruppen einzelne grosse, nicht völlig kugelrunde Buttermassen mit scheinbar körniger Oberfläche herumschwimmen. Beim Stehen des Kolostrums sammeln sich diese Kolostrumkügelchen mit den kleineren Fettkügelchen an der Oberfläche zu einer dunkelgelben Rahmschicht. Frische Milch, Rahm und abgenommene Milch haben einen sehr verschiedenen Substanzgehalt:

100 Th.:	Wasser:	Casein u. Albumin:	Fett:	Milchzucker:	Aschenbestandtheile:	spec. Gew.:
frische Milch	85—89	3,8—6,5	2,5—5	4—5,6	0,4 —0,5	1,026—1,038
Rahm	87—90	4—7	5—7	4—5	0,35—0,45	1,025—1,030
abgen. Milch	88—92	2,8—3,6	2—3,5	5—6	0,45—0,75	1,030—1,040

Untersuchung der Kuhmilch auf geschehene Verdünnung mit Wasser oder Verfälschung mit abgenommener Milch. Die Verdünnung der Kuhmilch ist ein nicht mehr ungewöhnlicher Betrug. Das spec. Gewicht giebt hier keinen Anhalt, obgleich darauf eine Menge Prüfungsmethoden begründet worden sind. Durch Vermischung einer abgerahmten Milch wird diese specifisch leichter, ebenso ist eine fettreiche Milch specifisch leichter als eine fettarme. Eine fettarme normale Milch mit abgerahmter vermischt verbleibt in den specifischen Gewichtsgrenzen einer normalen Milch, deren spec. Gew. an und für sich Schwankungen unterliegt. Dennoch kann das spec. Gew. unter gewissen Umständen eine Verdünnung oder Verfälschung errathen lassen, wenn es nämlich unter 1,026 herabgeht und 1,033 übersteigt. Da die Milchverfälscher selten im Stande sind, ihrer betrügerischen Handlung den arithmetischen Maassstab zum Grunde zu legen, so werden ihre Falsificate eben häufig jene specifische Gewichtsgrenzen einer normalen Milch überschreiten. Ist die Milch specifisch leichter, ohne dass sie sehr fett erscheint, so ist eine Verdünnung mit Wasser anzunehmen, ist sie specifisch schwerer, so liegt die Wahrscheinlichkeit vor, dass sie abgerahmt oder mit abgerahmter Milch vermischt ist. Eine mit Wasser verdünnte Milch ist weissbläulicher, am Rande des Gefässes von bläulicher Durchsichtigkeit. Ein auf den Daumnagel gebrachter Tropfen bleibt nicht gewölbt (convex), sondern breitet sich aus und wird flach.

Wie aus dem vorhin Erwähnten hervorgeht, hat die aräometrische Prüfung der Milch nur dann Werth, wenn das spec. Gew. dasjenige einer normalen Milch nicht erreicht oder überschreitet. Ein in Deutschland vielgebrauchter Aräometer ist die *Dörffel*'sche Milchwaage mit einer

Theilung von 20 Graden. An diesem Instrument entsprechen bei einer Temperatur von 12,5° R. oder 16° C.

11°	einem spec. Gew. von 1,020	16°	einem spec. Gew. von 1,030
12°	— — — — 1,022	17°	— — — — 1,032
13°	— — — — 1,024	18°	— — — — 1,034
14°	— — — — 1,026	19°	— — — — 1,036
15°	— — — — 1,028	20°	— — — — 1,038

Eine Milch, die 14° der Scala oder weniger angiebt, wird als eine mit Wasser verdünnte angesehen. Eine gute Milch zeigt 17°, eine abgerahmte 18—19°.

Die *Mollenkopf*'sche Milchwaage ist ein Aräometer mit Thermometer, dessen Scala in 100 gleiche Theile oder Grade getheilt ist. Eine Milch, welche bei 15° C. 79° zeigt, ist eine gute Milch, eine Milch von weniger als 70° wird als eine verdünnte angesehen.

Fig. 56.

Chevallier's Centesimal-Galactometer.

Der *Chevallier*'sche Centesimal-Galactometer ist ein Aräometer mit doppelter Scala, die eine (*A*) für nicht entrahmte, die andere (*a*) für entrahmte Milch. 100° zeigt die Dichte der unverfälschten Milch an. Jeder Grad entspricht bei 15° C. $^1/_{100}$ reiner Milch. Eine Milch mit einer Dichte von 70° entspricht also einem Gemisch aus 70 Th. Milch und 30 Th. Wasser.

Der *Quevenne*'sche Lactodensimeter ist ein Aräometer, welcher das spec. Gew. von 1,015—1,040 angiebt. Der Kürze halber sind an der Scala des Instruments nur die Bruchzahlen (15—40) verzeichnet. Die mittlere Dichtigkeit der reinen Milch ist zu 1,031, der abgerahmten Milch zu 1,033 angenommen. Jede 0,003 geringere spec. Schwere entsprechen $^1/_{10}$ Wasserzusatz.

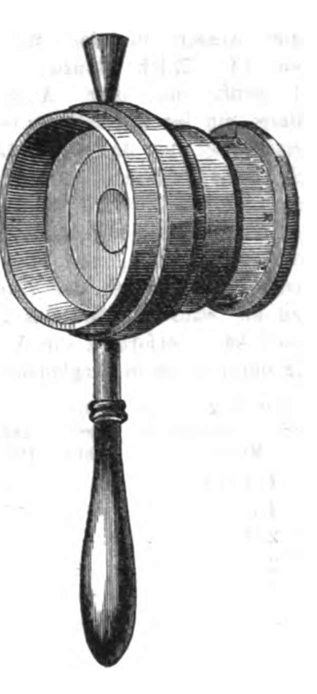
Die Zuverlässigkeit der Aräometer als Milchprober ist, wie oben bemerkt, eine begrenzte, doch finden sie in den Grenzen ihrer Unzuverlässigkeit eine Aushilfe durch das

Galactoskop von *Donné*. Dieses Instrument beruht auf dem Durchsichtigkeitsgrade der Milch, welche von der Menge der suspendirten Milch- oder Fettkörperchen abhängig ist, und besteht aus zwei kurzen, in einander passenden, durch zwei parallel laufende Glasscheiben abgeschlossenen Röhren, von denen die innere durch einen sehr feinen Schraubengang aus- und eingedreht werden kann. Oberhalb ist ein Trichterröhrchen, welches mit dem durch die beiden Glasscheiben abgeschlossenen Raume communicirt und zum Eingiessen der Milch dient. Unterhalb hat das Instrument eine Handhabe, um es aufrecht vor das beschauende Auge zu halten. Der Schraubengang ist so fein geschnitten, dass der von den beiden Glasscheiben begrenzte Hohlraum durch eine volle Umdrehung nur um 0,5 Millimtr. erweitert oder verengt wird. Ein Umfassungsring des Ocularrohres ist in 50 Theile oder Grade eingetheilt, so dass die Verrückung um je einen Theilstrich = 0,01 Millimtr. beträgt. Beim Gebrauch füllt man das Instrument durch den Trichter mit Milch und bringt es in einem dunklen Raume zwischen das Auge und ein brennendes Licht, welches 1 Meter von dem

Instrumente entfernt aufgestellt ist. Unter Visirung des Lichts dreht man so lange am Ocular, bis man das Licht nicht mehr wahrnimmt. Bei einer fettarmen Milch werden die beiden Gläser weiter von einander entfernt, bei einer fettreichen einander genähert, mithin die Milchschicht im ersteren Falle dicker, im letzteren Falle dünner werden müssen. Das aufsitzende Trichterrohr nimmt die beim Dünnemachen der Milchschicht austretende Milch provisorisch auf. Die Dicke der Milchschicht liest man auf dem graduirten Ocularkreise ab und aus einer dem Instrumente beigegebenen Tabelle erfährt man den Buttergehalt. Es zeigen

15 bis 20 Grade eine aussergewöhnl. fettreiche,
20 — 25 — — sehr gute,
25 — 30 — — gute,
30 — 35 — — gewöhnliche,
35 — 40 — — schlechte Milch an.

Fig. 57.



Galactoskop von Donné.

Nach vergleichenden Versuchen enthielt eine Milch von 15 Grad am Lactoskop 14,3 Proc., bei 35 Grad nur 10,5 Proc. feste Substanz (Verdampfungsrückstand). Das *Donné*'sche Galactoskop ist, obgleich es die Verminderung der Fettkörperchen durch Verdünnung mit Wasser oder durch Abrahmen nicht erkennen lässt, ein bequemes, aber auch ein theures Instrument, wenn es gut gearbeitet ist. Von den Principien dieses Instruments ausgehend hat deshalb Dr. *Alfred Vogel* in München eine Milchprobe aufgestellt, welche zwar billigere, aber drei verschiedene Vorrichtungen erfordert.

Vogel'sche Milchprobe. Zur Ausführung derselben gehören 1) ein Mischgefäss (*a*) mit einer Marke (*m*), bis zu welcher es genau 100 CC. Wasser fasst; 2) ein Probeglas (*o v o*), ein Hohlgefäss, aus zwei parallel und 0,5 Centimtr. von einander stehenden, in einen messingenen Rahmen eingekitteten Glasplatten und einem Fuss bestehend, 3) eine Pipette mit Theilungen zu 0,5 CC. (s. S. 417.)

Die Probe beginnt damit, dass die ganze Menge der zu prüfenden Milch durch Umrühren in eine gleichmässig gehaltreiche Flüssigkeit verwandelt wird. Aus der graduirten Pipette setzt man die zu untersuchende Milch tropfenweise dem im Mischgefässe bis zur Marke reichenden Wasser hinzu. Weniger wie 3 CC. verbraucht man von gewöhnlicher Kuhmilch nie. Bei Prüfung des Rahmes darf man nur mit 0,5 CC. Zusatz aufangen. Hierauf schüttelt man das Mischgefäss ein paarmal um, giesst etwas seines Inhaltes in das Probeglas (*o v o*) und sieht nun durch letzteres nach dem Lichtkegel einer ungefähr 0,3—0,6 Meter abstehenden Stearinkerze (auch

diese Probe ist nur in einem dunklen Raume ausführbar). Ist der Lichtkegel noch zu erkennen, so giesst man die herausgenommene Probe wieder in das Mischgefäss zurück und setzt ihr einen weiteren CC. Milch hinzu, schüttelt um, füllt wieder das Probeglas und prüft mit dem Auge. Diese Operation wiederholt sich nöthigenfalls ein bis zweimal, wobei das Maass des Milchzusatzes nicht 0,5 CC. überschreitet, bis das durch das Probeglas schauende Auge den Contour des Lichtkegels nicht mehr zu erkennen vermag; hiermit ist die Prüfung beendigt. Man addirt nun die verbrauchten CC. Milch und erfährt damit, wieviel Procente einer Milch nöthig sind, um eine Wasserschicht von 0,5 Ctm. Dicke undurchsichtig zu machen, und nach der folgenden Tabelle den Fett- (Butter-) gehalt. Die Mängel der *Donné*'schen Methode hängen auch der *Vogel*'schen an, während aber das *Donné*'sche Instrument vom Laien gehandhabt werden kann, erfordert die Vorrichtung der *Vogel*'schen Probe die Handhabung durch einen in dergleichen Sachen Geübten oder einen Sachverständigen.

In der Vogel'schen Probe verbrauchte Milch	entsprechen	Fettgehalt in Procenten	In der Vogel'schen Probe verbrauchte Milch	entsprechen	Fettgehalt in Procenten
1,0 CC.	—	23,43	11,0 —	—	2,43
1,5 —	—	15,46	12,0 —	—	2,16
2,0 —	—	11,83	13,0 —	—	2,01
2,5 —	—	9,51	14,0 —	—	1,88
3,0 —	—	7,96	15,0 —	—	1,78
3,5 —	—	6,86	16,0 —	—	1,68
4,0 —	—	6,03	17,0 —	—	1,60
4,5 —	—	5,38	18,0 —	—	1,52
5,0 —	—	4,87	19,0 —	—	1,45
5,5 —	—	4,45	20,0 —	—	1,39
6,0 —	—	4,09	22,0 —	—	1,28
6,5 —	—	3,80	24,0 —	—	1,19
7,0 —	—	3,54	26,0 —	—	1,12
7,5 —	—	3,32	28,0 —	—	1,06
8,0 —	—	3,13	30,0 —	—	1,00
8,5 —	—	2,96	35,0 —	—	0,89
0,0 —	—	2,80	40,0 —	—	0,81
9,5 —	—	2,77	45,0 —	—	0,74
19,0 —	—	2,55	50,0 —	—	0,69

Diese Procentzahlen berechnen sich (nach Prof. Dr. *Seidel*) nach der durch den Versuch constatirten Formel (M = die Anzahl der verbrauchten CC. Milch):

$$x = \frac{23,2}{M} + 0,23$$

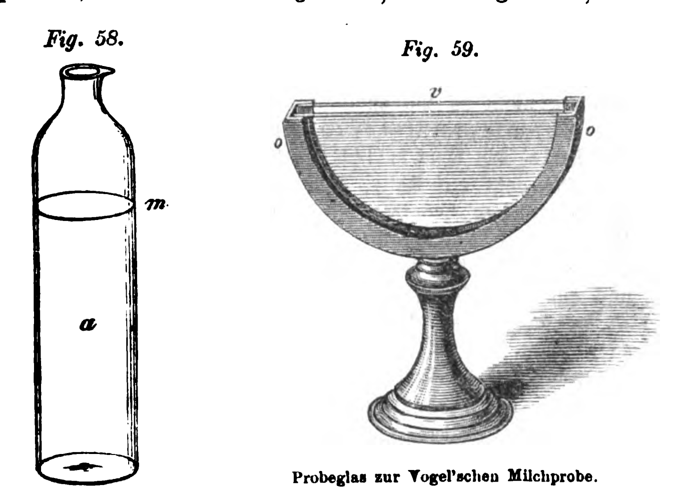
Hätte man z. B. von einer Milch 4 CC. bis zur Beendigung der Probe verbraucht, so berechnet sich der procentische Fettgehalt

$$x = \frac{23,2}{4} + 0,23 = 6,03 \text{ Proc.}$$

Die optische Milchprobe ist natürlich nur für eine Milch passend, welche weder aufgekocht, noch abgerahmt, noch mit

Fig. 60.

Fig. 58. *Fig. 59.*



Mischgefäss zu Vogel's Milchprobe

Probeglas zur Vogel'schen Milchprobe.

Pipette.

Samen- oder Oelemulsionen und anderen lactescirenden Substanzen verfälscht ist. Es sind übrigens diese Arten der Verfälschung äusserst seltene. Verbindet man die optische Probe mit der aräometrischen, so gelangt man unstreitig zu einem schnellen Verfahren mit sicherem Aufschluss über den Werth einer Milch. Giebt der Aräometer ein spec. Gewicht von 1,028, also eine gute fettreiche Milch an, die optische Probe lässt dieselbe Milch aber als eine schlechte oder gewöhnliche Milch erkennen, so liegt keine normale Milch vor. Es ist ferner zu erwägen, dass die Milchfälscher der mit Wasser verdünnten Milch stets etwas Natronbicarbonat zusetzen und dadurch das spec. Gew. der Mischung erhöhen.

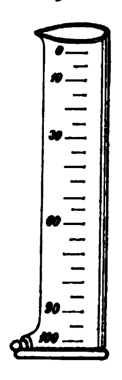
Die Rahmmesser, Cremometer, würden von Werth für die Milchuntersuchung sein, wenn sie die Güte der Milch bald und schnell, was bei dem Milchverkauf doch wohl die Hauptsache ist, angeben könnten. Zusätze von Salzen, Alkalicarbonaten, Weingeist etc., um die Rahmabsonderung in möglichst kurzer Zeit zu bewirken, haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

Chevallier's Cremometer ist ein 14 Ctm. hohes und 3,8 Ctm. weites Cylindergefäss mit einer 100theiligen Scala. In diesem Gefäss lässt man die bis zum obersten Theilstrich gefüllte und mit etwas Natronbicarbonat versetzte Milch 24 Stunden stehen und liest dann die Grade, welche die Rahmschicht einnimmt, ab. Eine gute Milch giebt mindestens eine 10volumprocentige Rahmschicht. 40 CC. Rahm entsprechen circa 10 Gm. Butter.

Leconte's Galactometer bezweckt die Bestimmung des Butterge-

halts, ebenso *Marchand*'s Lactobutyrometer. Beide Instrumente sind ohne Werth.

Fig. 61.



Cremometer von Chevallier.

Die vorstehenden Milchproben können von Nichtchemikern ausgeführt werden. Um zu sicheren und bestimmten Resultaten zu gelangen, ist eine chemische Untersuchung nicht zu umgehen.

Chemische Untersuchung der Milch, in Sonderheit der Kuhmilch. Ist die Milch eines Thieres mit Rücksicht auf Race, Bau, Nahrung, Weidegrund etc. zu untersuchen, so ist die Milchdrüse (Euter) Morgens, Mittags und Abends leer zu melken, jedes Abgemolkene gut durchmischt alsbald der Untersuchung zu unterwerfen und aus den Resultaten der drei Analysen das Mittel zu zu nehmen. Die Reaction der Milch muss unmittelbar nach dem Melken geprüft werden. Ist der Zweck der Untersuchung die Bestimmung des Verdorbenseins oder einer sonstigen natürlichen oder pathologischen Veränderung, oder einer Verfälschung oder Verdünnung oder eines Gehalts an Stoffen, welche nicht normale Bestandtheile der Milch sind, so ist in allen Fällen, ehe zur Untersuchung davon genommen wird, eine durch Schütteln bewirkte Mischung der Milch nothwendig und die Reaction sofort zu prüfen. Die nächsten Operationen der Untersuchung sind:

1) Bestimmung des specif. Gewichts mittelst des Picnometers, denn das Resultat daraus kommt der Wahrheit näher als beim Gebrauch eines Aräometers.

2) Mikroskopische Untersuchung zur Erkennung der normalen Beschaffenheit der Milch, eines Kolostrumgehalts, eines Gehalts an Eiter, Blut, oder gegenwärtiger mikroskopischer animalischer oder vegetabilischer Stoffe oder Vegetationen.

3) Aufkochen der alkalischen oder neutralen Milch. Hierbei sich abscheidendes Gerinnsel ist Eieralbumin.

4) Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile. Hierzu giebt man 10 Gm. Milch und 5 Gm. grobes, frisch ausgetrocknetes Holzkohlenpulver oder auch 15 Gm. frischgeglühtes Eisenoxyd oder ausgetrocknetes Barytsulfat in eine flache tarirte Porzellan- oder Platinschale, mischt beide Substanzen mittelst eines tarirten Glasstabes, dampft im Wasserbade ab und trocknet den Rückstand an einem 100° C. heissen Orte so lange, bis er zerrieben nach wiederholten Wägungen keinen Gewichtsverlust mehr angiebt. Was er über 5 oder 10 Gm. wiegt, ist 10mal genommen der Procentgehalt an festen Stoffen in der Milch. Dieser Gehalt bewegt sich in der Kuhmilch zwischen 10,5—15 Proc.; ist er geringer, so liegt eine Verdünnung der Milch, ist er grösser, irgend ein ungehöriger Zusatz vor. Beim Eintrocknen der Milch ist man genöthigt, eine feste indifferente Substanz zuzusetzen, weil das Abdampfen durch die sich fortwährend auf der heissen Milch bildende Kaseïnhaut sehr erschwert ist. Nach *Brunner* soll

man Quarzsand nehmen. Der Trockenrückstand ist sehr hygroskopisch und muss über Schwefelsäure aufbewahrt werden.

Nach *von Baumhauer*'s Untersuchungen kann man die Milch mit Wasser verfälscht betrachten, wenn die Summe der festen Stoffe weniger als 10,5 Proc. beträgt. Das Minimum des Buttergehaltes ist danach nur auf 2,2 Proc. zu setzen und man würde daher jede Milch als entrahmt anzusehen haben, welche nicht $^1/_5$ vom Gewichte der festen Stoffe an Butter enthält. Analysen derjenigen Milch, welche unmittelbar von der Kuh kam, nebst Angabe des Futters der letzteren theilt *von Baumhauer* mit:

Januarmilch:	Trockensubstanz.	Procentgehalt an Butter	Milchzucker u. andere lösliche Stoffe	Kaseïn u. andere unlösliche Stoffe	Mineralstoffe besonders
Beste Milch. — Futter: Heu, Rüben, Leinkuchen und Küchenabfall. Vor fünf Wochen gekalbt . .	13,7	4,3	6,1	3,3	0,7
Sehr gute Milch. — Futter: Heu, Möhren, Rüben und Schlempe. Vor vier Wochen gekalbt	02,6	4,0	5,8	2,8	0,7
Desgl. — Futter: Heu, Stroh, Rübenkraut und eine warme Suppe von Kartoffeln und Rapskuchen .	12,3	3,7	5,1	3,5	0,8
Geringere Milch. — Futter: Rüben, Stroh und Bohnen	11,0	2,8	5,9	2,3	0,7
Desgl. — Futter: Heu . .	10,5	3,0	5,2	2,3	0,6
Desgl. — Futter: Heu, Hafer, Haferstroh, Runkelrüben und Rapskuchen. Im November gekalbt . .	10,4	2,1	5,9	2,4	0,7
Durchschnitt . . .	11,8	2,8	5,7	3,3	0,7
Sommermilch von Weidevieh:					
Beste: im August	12,0	4,6			
„ „ September . . .	12,9	4,0			
„ „ Juli	11,6	4,0			
„ „ Juni	12,4	2,7			
Durchschnitt	11,9	3,2			

5) Bestimmung des Fettgehaltes. Wird der unter 4) gewonnene Trockenrückstand auf dem Deplacirwege mit Aether extrahirt, so giebt sowohl sein Gewichtsverlust als auch der Verdampfungsrückstand des Aetherauszuges den Fettgehalt an. Nach Angabe Anderer soll man 20 CC. der umgeschüttelten Milch mit einem gleichen Volum circa 10proc. Aetzkalilauge versetzen und mit Aether so oft ausschütteln, als dieser Fett löst, den Aetherauszug abdampfen und den Rückstand zuletzt bei 110° C. austrocknen. Dieser hat die Consistenz der Butter. Wäre er flüssig, so könnte eine Verfälschung der Milch mit einer Samen- oder Samenölemulsion vorliegen.

6) Bestimmung des Kaseïn- und Albumin-Gehaltes. Wenn

es nur auf Bestimmung der Summe der Lactoproteïnstoffe*) ankommt, erwärmt man 100 Gm. Milch, mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, mit Kälberlab bis auf 40—50° C., bis Coagulation stattgefunden hat. Das abgeschiedene Kaseïn sammelt man in einem tarirten Filter, wäscht es zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und zuletzt mit Aether aus, trocknet es, zuletzt bei 110° C., und wägt es. Das Filtrat wird mit 8—10 Tropfen 25proc. Essigsäure sauer gemacht, aufgekocht und das hierbei im geronnenen Zustande abgeschiedene Albumin gesammelt, gewaschen, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Das hier zuletzt gesammelte Filtrat enthält (neben dem Lactoproteïn *Millon*'s und *Commaille*'s) den Milchzucker. *Hoppe-Seyler* empfiehlt folgende Procedur: Von der zu untersuchenden umgeschüttelten Milch verdünnt man ein gewisses Quantum (20 CC.) mit der 20fachen Menge Wasser, versetzt dann tropfenweise mit sehr verdünnter Essigsäure, bis sich ein flockiger Niederschlag zu zeigen beginnt, leitet 15—30 Minuten hindurch einen Strom Kohlensäuregas hinein und lässt dann 1—2 Tage stehen. Es setzt sich dann das Kaseïn sammt Butter ab, und die Flüssigkeit wird klar und leicht filtrirbar. Man sammelt nun den Niederschlag auf einem tarirten Filter, wäscht ihn entweder mit Wasser aus, um ihn bei 110° zu trocknen und zu wägen, oder man wäscht ihn behufs Entziehung der Butter erst mit Weingeist, dann mit Aether etc. Das vom Kaseïnniederschlage gesammelte wässrige Filtrat erhitzt man zum Kochen, sammelt abgeschiedenes Albumin in einem tarirten Filter und reservirt das Filtrat zur Bestimmung des Milchzuckers.

Ein abnormer Albumingehalt (inclusive Lactoproteïngehalt) ist im Allgemeinen ein Beweis, dass die Milch von einer kranken Kuh herrührt. *Giradin* gab folgende vergleichende Uebersicht:

	Butter	Kaseïn	Albumin	Zucker Salze	Wasser	
Normale Kuhmilch	5.50	4.62	0.34	3 24	86.30	Proc.
	5.02	4.95	0.38	4.57	85.08	„
	4.32	3.30	0.47	3.80	88.11	„
	2.48	6.14	0.32	5.00	86.06	„
Krankhafte „	0.07	0.48	8.90	0.20	90.35	„
	0.05	0.24	10.68	0.50	88.53	„
	0.58	1.76	6.80	1.72	89.14	„
	0.10	0.44	7.42	0.47	91.57	„
Nach der Genesung	0.86	5.56	0.32	4.54	88.72	„
	2.57	5.56	0.39	3.93	87.55	„

Die Milch tuberkulöser (an Perlsucht, Tuberculosis, Franzosen leidender) Kühe enthält mehr Albuminsubstanz als diejenige gesunder Thiere und fand ich 2,3—2,8—1,8 Albumin. Da diese Milch als Nahrung genossen, wiederum Tuberculosis erzeugt, so ist sie als eine gesundheits-

*) Kaseïn und Albumin der Milch benenne ich mit Lactoproteïnstoffe. Lactoproteïn nennen übrigens *Millon* und *Commaille* ein in der Milch vorhandenes Albuminat, welches beim Kochen nicht coagulirt, auch weder durch Salpetersäure, noch Sublimat, noch Essigsäure coagulirt, aber durch Quecksilberoxydnitrat gefällt wird. Kuhmilch enthält circa 0,2 Proc. dieses Lactoproteïns.

schädliche zu erachten. *Gerlach* empfiehlt in dieser Beziehung der Sanitätspolizei beachtungswerthe Grundsätze:

a) Auf Verminderung, resp. Ausrottung der Perlsucht bei dem Rindvieh muss nachdrücklich gehalten werden.

Immer schon lag dies im ökonomischen Interesse der Landwirthe, jetzt liegt es aber auch im Sanitätsinteresse.

Möglich ist dies, weil die Perlsucht gewöhnlich angeerbt oder mit der Milch angefüttert wird. Die Erblichkeit kennt man längst, beachtet sie aber trotzdem bei der Züchtung sehr wenig; die zweite Ursache haben wir aus den Versuchen kennen gelernt. Beide Ursachen machen die Thatsachen erklärlich: a) dass die Perlsucht eine Familien- und Heerdekrankheit ist, dass sie, sobald sie in einer Viehheerde aufgetaucht ist, von Jahr zu Jahr zunimmt, wenn aus derselben zugezüchtet wird, und nach einer Reihe von Generationen schliesslich jedes Rind der Heerde an Perlsucht leidet; b) dass es Ställe und grosse Heerden giebt, wo die Perlsucht ganz unbekannt ist; dass es Rinderfamilien giebt, die rein sind, und dass ganze Rinderheerden rein gehalten werden können. Diese Thatsachen weisen darauf hin, wie ausser der Vererbung und der Inficirung mit Milch kaum noch eine andere Ursache in Betracht kommt.

„Stammbücher anlegen, aus gesunden Familien züchten und nur aus diesen die Milch als Nahrungsmittel für die Zuchtkälber zu verwenden, das sind die Grundbedingungen, die Perlsucht aus den Viehställen zu verbannen."

b) Das Fleisch von perlsüchtigen Rindern muss von der menschlichen Nahrung wieder ausgeschlossen werden, wie es ehedem geschehen ist. Unter allen Umständen darf der Genuss dieses Fleisches in rohem Zustande nicht mehr gestattet werden. Das ist wieder ein Grund mehr zur Herrichtung der Schlachthäuser, die vom sanitäts-polizeilichen Standpunkte aus unentbehrlich geworden sind; wo sie trotzdem noch nicht bestehen, macht sich das Sanitätswesen einer Unterlassungssünde schuldig, die schwerer ist, als man zu glauben geneigt ist.

c) Die Kühe dürfen fortan nicht mehr als Amme dienen, wenn ihr Gesundheitszustand nicht festgestellt ist. Die Perlsucht ist aber leider erst erkennbar, wenn sie einen gewissen Grad erreicht hat, desshalb wird es immer an Sicherheit fehlen, wenn nicht die Abstammung aus Heerden festgestellt werden kann, in denen die Perlsucht fremd ist.

Ziegen leiden nach den bisherigen Erfahrungen nicht an Perlsucht, sie sind desshalb bessere Ammen.

d) Die Milchkur, das methodische Trinken der rohen Milch, womöglich warm von der Kuh, darf nur noch stattfinden, wenn man sich von dem Nichtvorhandensein der Perlsucht überzeugen kann. —

Was von der Milch schwindsüchtiger Kühe nachgewiesen ist, lässt sich natürlich von der Milch schwindsüchtiger Mütter präsumiren.

7. Bestimmung des Milchzuckergehalts. Bei der vorbemerkten Bestimmung der Lactoproteïne wird ein wässriges Filtrat gesammelt, in welchem der Milchzucker enthalten ist. Die Bestimmung geschieht entweder durch kalische Kupferlösung (Bd. I, S. 27 und Bd. II, S. 363) oder durch Circumpolarisation. Zu letzterem Behufe giebt man 2mal 20 CC.

der Milch in einen Kolben und dazu 20 CC. Bleiessig, schüttelt um und erhitzt zuerst im Wasserbade, dann im Sandbade bis zum Aufkochen. Damit Verdunstung keinen Verlust an Flüssigkeit erzeuge, schliesst man den Kolben mit einem Kork, welcher mit einem 6—8 Ctm. langen engen Glasröhrchen armirt ist. Das nach dem Erkalten gewonnene Filtrat ist zur Prüfung durch Circumpolarisation geeignet.

8. Bestimmung der Asche oder der fixen Milchbestandtheile. Man giebt 20 Gm. der Milch in eine tarirte Platinschale, verdunstet im Sandbade zur Trockne und erhitzt dann über freier Flamme, bis die stark sich aufblähende Masse verkohlt ist. Diese Kohle zerreibt man, extrahirt sie durch Digestion mit Wasser und sammelt sie in einem mit angefeuchteter Baumwolle geschlossenen Filtrirtrichter. Das Filtrat enthält die löslichen Salze der Milch, welche durch Eindampfen, Trocknen und Glühen gesammelt werden, die Kohle aber giebt getrocknet und bei starker Glühhitze zu Asche verbrannt die unlöslichen mineralischen Bestandtheile.

Prüfung auf Zusätze und Verfälschungen der Milch, welche nicht Wasser sind. Es werden eine Menge Verfälschungsmittel angegeben, jedoch kommen nur wenige wirklich vor. Uebrigens können wohl nur solche Substanzen als Verfälschungsmittel angesehen werden, mit welchen bei einer dünnen oder mit Wasser verdünnten oder abgerahmten Milch die Hervorbringung der physikalischen Eigenschaften einer guten Milch bezweckt werden. Zu diesen letzteren Mitteln gehören Mehl, Kartoffelmehl, Stärkemehl, Kleienwasser, Reisabkochung, Gerstenschleim, Dextrin, Samen- und Samenölemulsionen, Eiereiweiss und Eigelb, Leim, Seife (?), Gehirnsubstanz geschlachteter Thiere. Dagegen sind nicht giftige oder nicht ekelhafte Zusätze zu einer an und für sich guten Milch zum Zwecke der Conservirung und Bewahrung vor Gerinnen und Sauerwerden nicht als Verfälschungsmittel zu erachten, wofern sie nur in einer solchen Menge geschehen, als der Zweck nothwendig macht.

I. Kalicarbonat, Natroncarbonat, Natronbicarbonat, Borax werden der Milch zugesetzt, um sie vor Säuerung zu schützen, besonders dem Molkigwerden in warmer Jahreszeit oder auf dem Transport vorzubeugen. Damit bewahrt der Milchverkäufer sich und den Milchconsumenten vor Schaden. Ohne diese Vorsicht kommt es häufig vor, dass dem Consumenten beim Abkochen die weit transportirte Milch zusammenläuft und werthlos wird. Hat man mit diesen Stoffen eine abgerahmte Milch versetzt, um sie als gute Milch zu verkaufen, so liegt natürlich ein Betrug vor. Andererseits ist der Zusatz ein ungehöriger, wenn er das dem Zwecke entsprechende Maass stark überschreitet. Eine stark alkalische Reaction auf rothes Lackmuspapier ist ein Beweis der Gegenwart dieser Stoffe, und sie sind im Uebermaass vorhanden, wenn 50 Gm. oder CC. der Milch nach dem Schütteln mit 0,05 Gm. gepulverter Weinsäure beim Aufkochen nicht gerinnen. Die Molken der alkalischen Milch eingetrocknet und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen brausen auf. Die Bestimmung der Grösse und der Art des Zusatzes geschieht aus der Asche der Milch.

II. Zerriebene Kreide wird für denselben Zweck wie die Alkalicarbonate der Milch zugesetzt. Sie neutralisirt die freie Milchsäure und hält die Milch neutral, der Rest setzt sich zu Boden und kann durch Decanthiren der abgesetzten Milch gesammelt werden. Einige intelligente Milchverkäufer benutzen zu demselben Zweck weiss gebrannte Knochen, ein eben so unschuldiges Neutralisationsmittel.

III. Mehl, Kartoffelmehl, Stärkemehl, Kleienwasser, Reisabsud, Gerstenschleim werden der dünnen oder verdünnten Milch zugesetzt, um ihr die Consistenz einer guten Milch, oder einer Milch die Consistenz eines guten Rahmes zu ertheilen. Die Quantität der festen Bestandtheile werden durch diese Zusätze meist vermehrt. Der Nachweis geschieht mittelst Jodtinktur oder Jodlösung, er wird jedoch nur unter besonderer Vorsicht gelingen. Die Milch hat nämlich die Eigenthümlichkeit (durch die Lactoproteïne) eine gewisse Menge freies Jod, welches ihr in Lösung zugesetzt wird, zu binden und zu entfärben. Nachdem die Milch mit Jod gesättigt ist, kommt erst ein weiterer Zusatz Jodlösung zur Fixirung auf die Stärkemehlstoffe, resp. Färbung derselben. Man setzt der Milch bald eine so grosse Menge Jodlösung zu, dass sie gelb gefärbt erscheint, schüttelt um, wartet einige Minuten, und wenn wiederum Entfärbung stattgefunden hat, erneuert man den Jodlösungszusatz. Dies wiederholt man, bis entweder die Milch gelb gefärbt erscheint oder sich blaue Jodstärke dem Auge zu erkennen giebt. Ist der Milch oder dem Rahme Stärkemehl kalt eingerührt, so setzt sich dieses in der Ruhe zu Boden und kann dann leicht gesammelt und bestimmt werden. Die sub. III. erwähnten Mittel involviren einen Betrug.

IV. Dextrin, Gummi. Ersteres ist ein schon einige Male, letzteres ein wohl kaum vorgekommenes Consistenzmittel, beide sind jedenfalls unschuldige Verfälschungsmittel. Man coagulirt die heissgemachte Milch durch Erwärmen und geringen Zusatz von verdünnter Essigsäure, filtrirt und bringt das Filtrat durch Eindampfen auf den zehnten Theil seines Volums. Beim Vermischen dieses Verdampfungsrückstandes mit einem mehrfachen Volum absolutem Weingeist, werden beide Fälschungsmittel in Gestalt einer käsigweissen Masse abgeschieden. Eine erfolgende Trübung ist gegenstandslos.

V. Eiweiss und Eigelb werden abgenommener Milch zugesetzt, um ihr ein consistenteres und fettreicheres Ansehen zu geben. Sie sind nicht Verfälschungsmittel, bei einer an und für sich guten Milch angewendet, wohl aber dann, wenn sie einer abgerahmten oder verdünnten Milch zugesetzt sind, oder wenn die damit versetzte Milch als Rahm verkauft wird. Das Eiweiss eines Eies genügt um 2 Liter abgenommene Milch consistent fliessend zu machen. Man versetzt die Milch mit etwas Borax und kocht einige Male auf. Es setzen sich an der Oberfläche geronnene Eiweisspartikel ab, welche in einem Haarsiebe gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen durch ihre Farbe oder Farblosigkeit ihre Abstammung vom Eigelb oder Eiweiss verrathen.

VI. Leim soll (!) wie das Dextrin zur Fälschung der Milch angewendet werden. Man coagulirt die Milch durch Zusatz von Essigsäure

und Aufkochen und versetzt das erkaltete Filtrat mit Gerbsäurelösung. Ein erfolgender starker flockiger Niederschlag verräth die Gegenwart des Leimes, eine Trübung oder unbedeutende Fällung ist dagegen gegenstandslos, weil eine solche auch in normalen Molken durch Gerbsäure hervorgebracht wird.

VII. Gehirnsubstanz, besonders von Schaafen, gekocht, von Blut und Häutchen befreit und zerrieben, soll (!) benutzt werden, um Milch in Rahm zu verwandeln. Die Milch erhält davon eine etwas graue Farbe und setzt beim Stehen an die Gefässwandung ein feines weisses Pulver ab, welches feine Fädchen der Zellsubstanz des Gehirns enthält. Die mikroskopische Untersuchung giebt hier leicht Aufschluss, denn die Gehirnsubstanz zeigt unter der Linse warzig erweiterte, oft perlschnurartige Nervenprimitivfasern, Reste der Capillargefässe in Gestalt gefässartig verzweigter, structurloser Membranen, an denen sich ovale Kerne befinden, die nach Zusatz von Essigsäure mehr hervortreten. S. Seite 425, Fig. 50. Nach *Bolley* wird der Trockenrückstand mit Aether extrahirt, der Auszug zur Trockene gebracht, verkohlt und mit reinem Kalinitrat eingeäschert. Es enthält dann diese Asche Phosphat, herstammend von der Oleophosphorsäure der Gehirnsubstanz.

VIII. Seifenlösung soll (!) auch als Fälschungsmittel der Milch angewendet sein. Sie würde aus dem Verdampfungsrückstande der Milch mittelst 60proc. Weingeistes ausgezogen werden können. Der weingeistige Auszug mit etwas Wasser versetzt, durch Eindampfen auf ein geringeres Vol. geracht, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet Fettsäure ab.

IX. Emulsionen von Hanf-, Lein-, Mohn- und Mandelsamen, oder Oelemulsionen dürften wohl kaum als Verfälschungsmittel der Milch und des Rahms vorkommen. Pflanzenreste und Zellgewebe, welche in Samenemulsionen selten fehlen, würden durch das Mikroskop zu erkennen sein. Bei Gegenwart einer Mandel- oder Mohnsamenemulsion würde nach Zusatz von Amygdalin ein Blausäuregeruch entstehen. Oelemulsionen würden sich theils durch einen Gummiarabicumgehalt, theils durch Consistenz des mittelst Aethers ausgeschüttelten Fettes verrathen.

X. Nicht absichtliche Verunreinigungen der Milch sind Zink, Kupfer, Schmutz. Metallische Verunreinigungen entstammen den metallenen Aufbewahrungsgefässen der Milch, von welchen zinkene und kupferne die ungeeignetsten sind, weil die Milch auf beide Metalle auflösend wirkt. Als Gefässe für den Versandt der Milch sind nur weissblechene passend. Man glaubt, dass sich die Milch in Zinkgefässen besser conservire. Die in der Milch sich allmälig bildende Milchsäure wirkt lösend auf das Zink und neutralisirt sich auf diese Weise. Andererseits soll in Zinkgefässen aufbewahrte Milch mehr Butter geben, vielleicht weil das Zinklactat die Quantität der Butter vermehrt. Die beiden erwähnten Metalle werden in den durch Essigsäure und Aufkochen der Milch gesonderten Molken mittelst Schwefelwasserstoffs oder Ferrocyankaliums nachgewiesen. Schmutz ist da, wo die Molkerei nicht den Ruhm der Reinlichkeit in Anspruch nimmt, ein gewöhnlicher Bestandtheil der Milch, welcher sich meist in der Ruhe absetzt und besonders gut erkannt wird, wenn man die Milch in einem farblosen Glase absetzen lässt.

Die Fälle, in welchen die Milch Spuren Quecksilber, Antimon, Arsen enthält, in Folge Anwendung von Medicamenten, welche diese Stoffe enthalten, sind zu seltene. Eine Milch von kranken, Arzneistoffe gebrauchenden Kühen kommt nicht auf den Markt und wird gewöhnlich zur Fütterung der Schweine verwendet. Uebrigens erwähnt *Sonnenschein* eines Falles mit Arsen vergifteter Milch. Eine Milchhändlerin pflegte die Milch behufs der Conservirung mit etwas Pottasche zu versetzen und diese letztere aus einer Glasfabrik zu entnehmen. Durch eine Menge Erkrankungen, welche anfangs keine Erklärung ihrer Ursache fanden, sich aber später bei genauerer Nachforschung als Folge des Genusses jener Milch ergaben, wurde diese sonderbare Vergiftung der Milch mit Pottasche, welche Arsenigsäure enthielt, aufgeklärt.

Pathologische Verunreinigungen der Milch. Hierher gehören Eiter, Blut, Epithelialzellen, Harnsäure, Schleim, Gallenbestandtheile etc. In Folge exsudater Processe im Euter, auch in Folge einiger epidemischer Rinderkrankheiten findet man in der Milch Epithelien und Eiterkörperchen. Letztere sind den Butterkügelchen ähnlich, aber mattgranulirt und enthalten einen Kern, oder sie bilden granulirte Kügelchen mit unregelmässigem Rande, löslich in Aetznatron, unlöslich in Aether. Bei Euterausschlägen soll die Milch mikroskopische, maulbeerähnliche Kügelchen enthalten, aus Schleim und Eiter bestehend. Diese Milch mit der Hälfte Aetzammon geschüttelt soll krümlige, durch Schleimfäden verbundene Massen absetzen.

Fig. 62.

G. Milch mit Gehirnsubstanz. circa 500fache Vergr.

Fig. 63.

V. m. Milchkügelchen.
b. Blutkörperchen.
e. Eiterkörperchen in Gruppen.
s. Epithelialzellen.

Die Milch an Klauenseuche leidender Thiere enthält im ersten Stadium der Krankheit unregelmässig zerflossene Butterkügelchen, also mit wenig ausgeprägtem Umrisse. Im zweiten Stadium der Krankheit werden die Butterkügelchen an Zahl geringer, die Milch erscheint schleimig, selbst gewissermaassen zähflüssig, ist unangenehm schmeckend und enthält entweder Ammonsalze oder Ammoncarbonat.

Rothe oder bläulich-rothe Milch enthält Blut, wenn die Ursache der Färbung nicht etwa mikroskopische Vegetationen sind. Die Blutkörperchen erkennt man unter dem Mikroskope an ihrer Scheibenform und ihrer geldrollenähnlichen Aneinanderreihung.

Farbige Milch, blaue, gelbe, rothe Milch, verdankt ihre Farbe gewöhnlich sogenannten infusorischen Gebilden beim Stehen an der Luft oder in nicht genügend trocknen Räumen. *Vibrio cyanogenus* und

Vibrio xanthogenus, oder blau- und gelbfärbende Vibrionen, erscheinen bei starker Vergrösserung als perlschnurförmige Fäden. Die blaue Farbe der Milch kann ihren Ursprung auch von färbenden Futterkräutern herleiten, wie von *Hyacinthus comosus*, *Butomus umbellatus etc.*, jedoch wird sie meist durch den aus fadenförmigen Verästelungen bestehenden Schimmelpilz, *Byssus caeruleus Lamarck*, erzeugt. Bei starker Vergrösserung erscheinen diese Pilzfäden farblos, bei geringer Vergrösserung bläulich. Dass die blaue Farbe vom Eisenphosphat (Vivianit) herrühren könne, ist nur dann anzunehmen, wenn auch gleichzeitig Eiterkörperchen angetroffen werden.

Riechstoffe in der Milch verdanken ihren Ursprung der Futterart. Durch Ausschütteln der Milch mittelst reinen Schwefelkohlenstoffs sammelt man ein fetthaltiges Extract, welches bei einer 30° nicht übersteigender Temperatur vom Schwefelkohlenstoff befreit den Riechstoff oft in concentrirter Form darbietet.

Bitterstoffe und Alkaloïde, aus den zur Fütterung der Kühe verwendeten Vegetabilien herstammend, können in einer Milch angetroffen werden und äussern dann ihre Gegenwart durch den bitteren Geschmack der Milch. Sind sie in einer nachweisbaren Menge vorhanden, so findet man sie in den Molken.

Condensirte Milch ist eine gute Milch, welche nach Zusatz von Zucker und geringer Menge Alkalicarbonat oder Borax im Vacuum bis zur Extractdicke eingedampft ist. Sie kommt in verlötheten Weissblech- oder in Porzellanbüchsen in den Handel. Sie ist gut, wenn ihre Lösung in Wasser eine der guten Milch völlig ähnliche, nur weit süssere, nicht ranzig schmeckende Flüssigkeit liefert. Sie enthalte in 100 Theilen 19—23 Wasser, 25—30 Kaseïn, Albumin und Lactoproteïn, 10—14 Butterfett, 24—30 Rohrzucker, 15—20 Milchzucker, 3—4 Aschentheile.

Käse. Käsegift.. Der Käse ist das bekannte aus der Milch bereitete Nahrungsmittel, welches eine bestimmte Characterisirung nicht zulässt, weil die Art der Bereitung, die Art der Zusätze, Alter, Jahreszeit von wesentlichem Einfluss auf seine physikalischen Eigenschaften sind. Im Allgemeinen kann man die Käsearten in Betreff der Bereitung als Rahmkäse, Süssmilchkäse, Sauerkäse unterscheiden. Zur Darstellung des Rahmkäses wird der Käsestoff aus der frisch gemolkenen Milch mittelst Kälberlabs (des vierten oder eigentlichen Magens der Kälber) abgeschieden. Der Süssmilchkäse wird in gleicher Weise aus abgerahmter Milch gewonnen, der Sauerkäse aus dem von selbst abgeschiedenen Käsestoff sauer gewordener Milch. Da der Käsestoff oder das Caseïn in der Milch in Verbindung mit Alkali (Kali- und Natronalbuminat) vorhanden ist, so folgt daraus, dass in dem Rahm- und Süssmilchkäse diese Verbindung auch

vollständig angetroffen wird, während in dem Sauerkäse ein von den Alkalien befreites Caseïn die Hauptmasse bildet. Die beiden ersteren Käsearten geben daher eine alkalische, der Sauerkäse eine neutrale Asche aus. Im Rahmkäse ist zugleich der ganze Fettgehalt der Milch vorhanden, denn derselbe wird von dem coagulirenden Caseïn umhüllt. Ein solcher Käse wird deshalb auch wohl fetter Käse genannt. Die coagulirende Einwirkung des Kälberlabs wird noch als eine katalytische angesehen und sind die Stoffe, welche der Lab etwa an das Caseïn abtritt, quantitativ unwesentlich, denn schon kleine Mengen Labhaut genügen, um grosse Mengen Milch zu zersetzen. *Deschamps* fand im Lab Salzsäure, Buttersäure, Milchsäure, theils frei, theils gebunden an Ammon, Natron, Magnesia, Kalkphosphat, Spuren Sulfat, Albuminsubstanz.

Caseïn oder Milchkäsestoff, vom Alkali befreit, besteht in 100 Theilen aus 53,83 Kohlenstoff, 7,15 Wasserstoff, 15,65 Stickstoff, 0,84 Schwefel und 22,53 Sauerstoff. In frischer Milch befindet sich das Caseïn in Auflösung und in Verbindung mit Alkali (nach *Lieberkühn* als $C^{72}H^{56}N^{9}O^{23} + S + M$. $M = 1$ Aeq. eines Alkalimetalls). Wird Milch unter Zutritt der Luft abgedampft, so bildet sich an der Oberfläche die sogenannte Milchhaut, welche aus unlöslich gewordenem Caseïn besteht. — Schwefelsäure, Salzsäure und andere Mineralsäuren fällen das Caseïn, durch Neutralisation der Säure mittelst Alkalis geht es wieder in Lösung über. — Essigsäure, Milchsäure und andere organische Säuren fällen das Caseïn ebenfalls, welches nach Abstumpfung der Säure oder nach Zusatz eines Ueberschusses Essigsäure, wieder in Lösung übergeht. In der essigsauren Lösung erzeugen sowohl Ferrocyankalium, als auch Ferridcyankalium Niederschläge. — Die Salze des Kupfers, Bleis, Quecksilbers, Silbers und anderer Metalle gehen mit dem Caseïn unlösliche Verbindungen ein; — Chlorcalcium und Magnesiasulfat fällen das Caseïn, leichter in der Siedehitze. — Chlorbaryum und andere Salze wirken ähnlich bei gänzlicher Abwesenheit oder bei Gegenwart zu geringer Menge Alkaliphosphat. — Das in Flocken ausgeschiedene Caseïn ist in Wasser, welches etwas Alkali enthält, löslich. Es ist überhaupt löslich in Lösungen von Alkaliphosphat, und bei Gegenwart einer reichlichen Menge Alkaliphosphat wird Caseïn aus seiner Lösung durch Säurezusatz, selbst beim Erhitzen bis zum Kochen, nicht gefällt. — Das eingetrocknete Caseïn, welches eine gelbliche, durchsichtige, hygroskopische, im Wasser aufquellende, aber nicht darin lösliche Substanz darstellt, ist in verdünnten Lösungen der Alkalien und Alkalicarbonate löslich, auch in Essigsäure, verdünnter Salzsäure etc. — Concentrirte Aetzkalilösungen wirken lösend, aber auch zugleich zersetzend unter Bildung von Schwefelalkalimetall, besonders beim Erwärmen. — Weingeist fällt das Caseïn, in der Wärme aber geht dieses ganz oder theilweise wieder in Lösung über. — Kälberlab fällt das Caseïn bei einer Wärme von 40° C vollständig.

Vom Fette (der Butter) lässt sich das Caseïn mittelst Aethers oder Schwefelkohlenstoffs befreien.

Durch Liegen an der Luft und Einwirkung gelinder Wärme erleidet

das Caseïn eine allmälige Umwandlung und geht in eine Substanz über, welche mit Käse bezeichnet wird. Das Verhalten dieser Substanz gegen Reagentien ist im Ganzen dasselbe geblieben, jedoch enthält sie dann je nach der Dauer der Einwirkung von Luft oder Wärme geringere oder grössere Mengen Ammon, welche die Löslichkeit des Caseïns unterstützen. Neben der Zersetzung des Caseïns schreitet diejenige des anhängenden Fettes einher und es bilden sich Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Valeriansäure, Stearinsäure und andere Fettsäuren, mehr oder weniger durch Ammon gesättigt, ferner Butylamin, Propylamin und andere Amine, welche mit dem unzersetzten Caseïn Verbindungen eingehen. In altem Käse finden sich als Zersetzungsproducte Leucin und Tyrosin ein, welche in Folge ihrer Bildung den Geruch des alten Käses bedingen.

Leucin (Oxycaproamidsäure) ist ein Zersetzungsproduct der Albuminate bei Einwirkung von Säure, Alkali oder Fäulniss. Reines Leucin bildet neutrale, farblose, leichte, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen, ist ohne Geruch und Geschmack, sublimirt bei 170° ohne Zersetzung in Form einer wolligen Substanz, und stärker erhitzt schmilzt es unter Umwandlung in Amylamin und Kohlensäure. Unter dem Mikroskope erscheint das unreine Leucin in Gestalt rundlicher oder runder, zuweilen radial gestreifter, lichtbrechender, den Fettzellen ähnlicher Körperchen oder eben solcher radial geordneter Plättchen. Es ist in 25 Th. Wasser von mittlerer Temperatur und in circa 550 Th. 90proc. kaltem Weingeist, in 1000 Th. wasserfreiem Weingeist löslich, überhaupt leicht löslich in alkalischen und sauren Flüssigkeiten, dagegen unlöslich in Aether. In der Wärme ist die Löslichkeit eine grössere. — Durch Salze der meisten Schwermetalle wird es aus seiner wässrigen Lösung nicht gefällt, wird jedoch eine Leucinlösung zuerst mit Bleiacetat, dann mit wenig Aetzammon versetzt, so scheiden sich allmälig farblose, schillernde Blättchen von Leucinbleioxyd ab. — Mit den Mineralsäuren geht es in Wasser leichtlösliche, krystallisirbare Verbindungen ein. Die salzsaure Lösung giebt, mit concentrirter Platinchloridlösung versetzt, eine in Weingeist unlösliche gelbe Verbindung, salzsaures Leucinplatinchlorid. — Kalihypermanganat setzt das Leucin in alkalischer Lösung in Ammon, Valeriansäure, Oxalsäure und Kohlensäure um. — Faulige Gährung setzt es unter Wasseraufnahme in Valeriansäure und Ammon um. Längeres Stehen in alkalischer Lösung oder Schmelzen mit Alkali geben dieselben Resultate. — Beim allmäligen Abdampfen der concentrirten salpetersauren Lösung auf Platinblech bleibt (nach *Scherer*) ein farbloser Rückstand, welcher mit Natronlauge betropft sich löst und beim Erwärmen wie ein Oeltropfen auf dem heissen Platinbleche herumtanzt.

Behufs seiner Abscheidung aus anderen Stoffen extrahirt man mit Wasser, sondert die Albuminsubstanzen durch Kochung, Ansäuern mit Essigsäure, fällt mit Bleiessig, sondert aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff, dampft zur Trockne ein, extrahirt den Trockenrückstand mit kochendem Weingeist (welcher Tyrosin ungelöst lässt) und stellt bei Seite.

Tyrosin findet sich immer in Begleitung des Leucins. Im reinen Zustande bildet es farblose, feine, seidenglänzende mikroskopische Nadeln,

ohne Geruch und Geschmack. Es unterscheidet sich vom Leucin dadurch, dass es in Wasser und in Essigsäure schwer, in Weingeist gar nicht löslich ist. Vom Aether wird es ebenfalls nicht gelöst. Aus seiner Lösung in kochendem Wasser scheidet es beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen aus. Aus der freiwillig verdunstenden ammoniakalischen Lösung scheidet es in grösseren Krystallen aus. Reactionen auf Tyrosin sind folgende drei: — 1) In einem Probirglase mit Wasser, dann mit einigen Tropfen Quecksilberoxydnitratlösung übergossen, erhitzt und einige Minuten gekocht, entsteht eine rosenrothe Flüssigkeit, welche später einen rothen Niederschlag fallen lässt (*Hoffmann*'sche Probe). — 2) Auf einem Uhrgläschen übergiesst man eine kleine Menge der Substanz mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erwärmt einige Zeit gelinde, nimmt nach dem Erkalten die gebildete Tyrosinschwefelsäure mit Wasser auf, stumpft mit Barytcarbonat ab, filtrirt, macht das Filtrat nöthigen Falles im Wasserbade concentrirt und versetzt mit einigen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung. Es erfolgt eine violette Färbung, welche Reaction bei Gegenwart von Leucin jedoch Einbusse erleidet (*Piria*'sche Probe). — 3) Dampft man etwas Tyrosin mit einigen Tropfen Salpetersäure langsam auf Platinblech ab, so hinterbleibt ein gesättigt pomeranzenfarbener, glänzender Rückstand, welcher mit Natronlauge betropft eine rothgelbe Flüssigkeit ausgiebt und dann eingetrocknet einen schwarzbraunen Rückstand hinterlässt (*Scherer*'s Probe).

Käsegift. Die Existenz eines speciellen Käsegiftes ist noch nicht nachgewiesen und nur aus Berichten über selten vorgekommene Vergiftungen durch jungen Käse gefolgert. Giftiger alter Käse wurde bisher selten beobachtet. Leucin wie Tyrosin sind nicht giftige Substanzen. Da das erstere auch aus der Kochung des Valeraldehydammoniaks mit Blausäure und Salzsäure resultirt, so hat man einen analogen Process bei der Käsebildung für möglich gehalten und daraus die hin und wieder vorkommende Giftigkeit eines jungen Käses abzuleiten gesucht. Im Uebrigen hat man im Käse zu keiner Zeit seines Alters Blausäure angetroffen.

Der Käse erhält behufs seiner gastronomischen Charakteristik verschiedene Zusätze, wie Salz, Gewürze verschiedener Art, Kümmelfrüchte, Mutterkümmel, aromatische Tincturen, Farbstoffe, wie Lösungen des ekelhaften Orleans, etc. Da diese Substanzen möglicher Weise mit Giften irgend welcher Art verunreinigt oder verfälscht sein können, so ist damit auch der Fall der Bereitung eines giftigen Käses gegeben. Dass ferner aus einer giftigen Milch ein giftiger Käse resultiren muss, kann nicht bezweifelt werden. Eine giftige Milch ist entweder die Folge von giftigen Futterkräutern, oder sie kommt von kranken Kühen, oder aus Eutern, welche entzündet oder wohl gar mit Pocken behaftet sind. Viele Futterkräuter, welche von dem Rinde ohne Nachtheil gefressen werden, enthalten für Menschen giftige Substanzen, welche in die thierischen Secrete übergehen. Eine Kuh, welche mehrere Dosen Aloë erhalten hatte, gab eine bittere, laxirende Milch. Eine Milch, welche in reinen, schlecht glasurten Thongefässen, ferner in Zinkgefässen sauer geworden ist, giebt einen Käse, in welchem Blei und Zink nachweisbar sind. Alles dies ist der Erwägung werth,

sollte eine Untersuchung eines giftigen Käses an den Chemiker herantreten. Die Annahme einer Käse-Fäulnisssäure ist eine ganz unberechtigte und wahrscheinlich nur aus Analogie zum Leichengifte gestellt worden. *Brandes* entzog einem giftigen Käse durch Destillation eine saure Flüssigkeit, welche im Halse Brennen verursachte, *Hühnefeld* vergiftete mit diesem Destillat eine Katze. *Sertürner* stellte aus dem Käse ein weingeistiges, eingedicktes Extract dar, von welchem 0,6 Gm. genügten einen Hund zu tödten. *Brassier* fand in sehr altem Käse Ammonsalze, Phosphate, Leucin, eine amorphe, fleischartig schmeckende Masse, Margarinsäure, Oelsäure und andere Fettsäuren (aus der Butter herstammend), dann auch eine gelbliche, ölähnliche, geruchlose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser war und auf der Zunge Blasen zog. Dieser letztere Stoff wird von *Brassier* als derjenige erkannt, welcher dem alten Käse den pikanten Geschmack verleiht. Freie Fettsäuren sind, in die Verdauungswege eingeführt, nicht ohne Einwirkung, jedoch fand ich sie im alten Käse nur zu einer verschwindenden Menge frei und immer an Ammon und andere Basen gebunden. Im Uebrigen wurde alter Käse nur ein paarmal der Giftigkeit beschuldigt; dies betraf bisher meist nur den jungen Käse, welcher als Quark, weicher Käse, Schmierkäse genossen wird. Nach allem diesem kann von der Annahme eines septischen Giftes nicht die Rede sein. Nun hat man noch die Möglichkeit einer Pilzwucherung von giftiger Beschaffenheit aufgefasst, aber nicht botanisch bestimmen können. Ja, es giebt Käsearten, z. B. der Koppenkäse (im Riesengebirge), Roquefortkäse, welche von Pilzwucherungen (*Penicillium glaucum*) durchsetzt und dadurch gastrosophisch characterisirt sind, deren Genuss aber nie zu Klagen Anlass gegeben hat.

Aus den vorstehend gemachten Angaben wird man ersehen, dass man über ein specielles Käsegift, wenn ein solches existirt, so gut wie nichts weiss.

Als Symptome einer Vergiftung durch Käsegift werden angegeben: heftiges, selbst blutiges Erbrechen, Auftreibung des Unterleibs, Kolikschmerzen, Stuhlverstopfung und heftige, selbst blutige Stuhlausleerungen, Schwindel, Kopfschmerz, Pupillenerweiterung, Zittern, Hinfälligkeit, Lähmung. Als Gegenmittel werden empfohlen: Beförderung des Erbrechens durch Brechmittel, alkalische und einhüllende Getränke, Milch, Mehlbrei.

In Staniol verpackter Käse kann in seiner äusseren Schicht mit Blei und Zinn verunreinigt sein, es ist aber bisher eine Vergiftung mit solchem Käse noch nicht constatirt worden.

Canthariden, Spanische Fliegen. Maiwürmer. Die Canthariden (*Lytta vesicatoria Fabricius),* gewöhnlich Spanische Fliege genannt, ist jener der cylindrischen Form sich nähernde, 1,5—3 Ctm. lange, 4—7 Millim. breite, goldgrüne, mehr oder weniger ins Bläuliche spielende, glänzende Käfer mit grünen, biegsamen, gestreiften, hornartigen Flügeldecken, welche den ganzen achtgliedrigen Hinterleib bedecken, unter welchen Flügeldecken braune, häutige Flügel liegen, und mit schwarzen fadenförmigen Fühlhörnern von der Länge des halben Körpers, welche aus elf, mehr

langen als breiten Gliedern bestehen. Der Kopf des Insects ist geneigt, der Mund mit einer Oberlippe, zwei einfachen, bogenförmigen, äusseren Fresswerkzeugen, zwei getheilten Kinnladen und vier fadenförmigen, kleinen Antennen (Fühlern) versehen. Der Geruch des lebendigen Insects ist eigenthümlich, mäuseartig, ekelhaft, süsslich und etwas betäubend. Der Geschmack ist anfangs schwach harzig, hinterher scharf und brennend. Das Männchen ist smaragdgrün und kleiner und schlanker als das Weibchen, welches breiter und goldgrün ist. Seine Fühler sind weit länger als die des Weibchens. Ende Mai und im Juni finden sich die Canthariden bei uns in Deutschland herdenweisse auf Eschen, Rheinweiden, Hollunder und anderen Bäumen ein. Die Canthariden wirken blasenziehend und werden gesammelt, getrocknet und in den Apotheken zur Darstellung von Blasen- oder Spanischfliegenpflaster, zu Blasentaffet, Spanischfliegensalbe, Spanischfliegentinktur verarbeitet. Sie gehören zu den scharfen Giften. Es giebt noch eine Menge anderer Käfer, welche in ihrer Wirkung als blasenziehende Substanz den Canthariden mehr oder weniger gleichkommen, wie z. B. der Cichorienkäfer (*Mylabris Cichorii*), in China die *Mylabris rubripennis*, in Nordamerika die *Cantharis vittata*, im südlichen Russland die *Mylabris quatuordecimpunctata*, welchen Käfern aber meist die goldfarbige Bekleidung fehlt.

Auch der sogenannte Maiwurm (*Meloë proscarabaeus*; *Meloë majalis)* ist giftig, wirkt blasenziehend und wurde früher als ein specifisches Mittel gegen Tollwuth gebraucht. Er ist breiter und dicker als die Cantharide, hat einen bronzefarbigen Körper und kupferroth schillernde Flügeldecken, kurze Fühlhörner. Eine andere Art Maiwurm ist glänzend schwarzblau, punktirt, auf den Seiten des Kopfes, dem Halsschild, an den Fühlhörnern und Füssen violett, die sehr kurzen Flügeldecken sind gestreift.

Der Träger der blasenziehenden Wirkung dieser Insecten ist das Cantharidin, Cantharidensäure, von welchem 100 Th. frischer Insecten mittlerer Grösse circa 0,02, 100 Th. getrockneter 0,05 Th. enthalten. Ferner enthalten die Canthariden ein gelbliches, dickes Fett, flüssiges Oel, einen in Weingeist nicht löslichen Fettstoff, einen braunen, in Wasser, nicht in Weingeist löslichen Extractivstoff und ein scharfes, den Geruch der Chanthariden bedingendes flüchtiges Oel.

Das Cantharidin bildet im reinen Zustande eine sehr giftige, farb- und geruchlose, in kleinen rhombischen Tafeln oder Säulen krystallisirende Substanz, welche in einer Wärme bis zu 40° nicht flüchtig zu sein scheint, mit den Dämpfen des kochenden Wassers zum Theil verdampft, bei circa 200° schmilzt und in nadelförmigen Krystallen sublimirt. In chemischer Beziehung besitzt das Cantharidin die Eigenschaften einer schwachen Säure und bildet mit Oxyden der Schwer- und Leichtmetalle salzähnliche Verbindungen, aus welchen das Cantharidin durch Mineralsäuren wieder abgeschieden wird. Das alkalisch reagirende Kalicantharidat erhält nach *Delpech* und *Guichard* die Formel $KO,C^{10}H^{6}O^{4}+2HO$ (nach *Dragendorf* $= KO,C^{10}H^{14}O^{5}+2HO$) und ist in 25 Th. kaltem, 12 Th. kochendem Wasser, in 3300 Th. kaltem, in 110 Th. kochendem Weingeist löslich, in Aether und Chloroform aber unlöslich. Barytcantharidat ist in Wasser,

Weingeist und Aether fast unlöslich; ähnlich verhalten sich die Cantharidate der übrigen alkalischen Erden. Die Bleiverbindung, durch Bleiessig aus der Kalisalzlösung gefällt, bildet einen schwerlöslichen, basischen, krystallinischen Niederschlag. Die mit Chloroform oder Aether geschüttelten wässrigen Lösungen der Cantharidate geben an genannte Lösungsmittel kein Cantharidin ab. — Das Cantharidin ist in Wasser, Schwefelkohlenstoff und wasserfreiem Weingeist fast unlöslich, in kaltem 90proc. Weingeist wenig löslich, dagegen reichlich löslich in kochendem Weingeist, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzin.

Nach Angaben *Dragendorfs* lösen:

1000 Theile	Temperatur	Cantharidin
Weingeist	18°	0,3 Theile.
Schwefelkohlenstoff		0,6 —
Aether		1,1 —
Chloroform		12,0 —
Benzin		2,0 —

Vergiftungen mit Canthariden sind keine seltenen. In den italienischen Liebestränken oder den „*Philtra*" bildeten die Catbariden den Hauptbestandtheil, ebenso in den zu demselben Zwecke bereiteten Bonbons mit dem Namen *Diavolini di Napoli*, den in Frankreich üblichen *Pastilles galantes* und dem englischen *Love powder*. Der Glaube, dass die Canthariden erotische Erregungen bewirken, ist ein ziemlich verbreiteter. Daher kommen immer wieder Vergiftungen mit Canthariden vor, welche als Tinctur oder in Pulverform Getränken, wie Punsch, Bier, Kaffee, wider Willen des Geniessenden zugesetzt werden. Auch der selbstwillige Gebrauch zum Zweck erotischer Erregung, selbst behufs Bewirkung eines Abortus, ist nicht selten. Mir selbst ist ein Fall vorgekommen, wo ein Militärsergeant, welcher in der Apotheke Cantharidenpulver forderte, bei Verweigerung des Verkaufs desselben sich für 6 Pfennige Cantharidenpflaster geben lies und dasselbe vor dem Apothekenpersonal sofort verschluckte. Medicaster bedienten sich früher häufig verschiedener Zusammensetzungen, in welchen Canthariden ein Bestandtheil war, als Fiebermittel. — Oeconomische Vergiftungen werden erwähnt, in welchen z. B. in Stelle gestossenen Pfeffers Cantharidenpulver zu den Speisen verbraucht, Cantharidentinctur in Stelle von Rum getrunken worden war. Eine absichtliche Verfälschung der Chocolade mit Cantharidenpulver ist von *Barruel* mitgetheilt. — Technische Vergiftungen durch den Staub und Dampf der Canthariden wurden bei Arbeitern, welche die Canthariden zu Pulver machten, und bei pharmaceutischen Laboranten, welche Cantharidenpräparate darstellten, beobachtet. — Medicinale Vergiftungen, viele mit letalem Verlaufe, sind oft beobachtet und zwar als Folge zu starker Gaben, der Verwechselung der Signaturen zweier Mixturen, von denen die eine zum innerlichen, die andere zum äusserlichen Gebrauch verordnet war, ferner in Folge übermässiger Einreibungen mit Cantharidentinctur oder Cantharidensalbe, oder in Folge der Applicirung grosser Spanischfliegenpflaster (Visicatorien). Die letale Dosis Canthariden ist circa 1,0 Gm., kleine Gaben zu 0,2—0,4 Gm. reichen

aus heftige Nieren- und Blasenschmerzen, Strangurie, selbst Blutharnen zu bewirken.

Die Symptome einer acuten Cantharidenvergiftung treten in 1—3 Stunden nach Einführung des Giftes in die Verdauungswege hervor und bestehen in einer Entzündung der Mundhöhle, des Schlundes und des Magens, Speichelfluss, grossem Durst oder Wasserscheu, Schmerz beim Schlingen, Anschwellungen der Zunge und Mundhöhle, Ablösungen der Schleimhaut, Entzündung der Harnwege, Nierenschmerzen, Blasenschmerzen, Strangurie, Blutharnen, zuweilen auch Priapismus etc. Der Tod erfolgt in 1—5 Tagen. Nach dem Gebrauche grosser Vesicatorien erfolgen die erwähnten Affectionen der Harnwege (meist mit Eiweiss haltendem Harne), erysipelatöse Entzündung, selbst Gangrän der Blasenwände. Bei einer Vergiftung nach Einführung in den Magen haben die Entleerungen per os et anum, Harn, Athem den Geruch nach Canthariden. Der Leichenbefund ergiebt Entzündung der Ureteren, Nieren, Blase, Geschlechtstheile und Verdauungswege.

Während die Canthariden und diesen verwandte Käfer für die meisten Thiere ein Gift sind, giebt es auch Thiere, welchen dieses Gift, auf dem Wege der Verdauung eingeführt, nicht die geringste Gesundheitsstörung verursacht. Solche Thiere sind Hühner, Truthühner, Sperlinge, Igel, Frösche; doch lässt sich, wie *Dragendorff* berichtet, in dem Fleische der mit Canthariden gefütterten Hühner deutlich Cantharidin nachweisen, und sah dieser Gewährsmann eine mit solchem Fleische gefütterte Katze unter den Symptomen einer Cantharidenvergiftung zu Grunde gehen. Mir ist aus meinem jüngeren Leben ein Fall erinnerlich, wo nach mittägigem Genuss von Schnepfenbraten mehrere Männer am Abend über Strangurie klagten, welche als Folge des genossenen Bieres angesehen wurde. Heute möchte ich auf Grund des *Dragendorff*'schen Berichtes behaupten, dass hier eine Cantharidenvergiftung durch Schnepfenfleisch vorgelegen hat.

Nachweis des Cantharidengiftes.[1] Wesentlich wird der Nachweis erleichtert, wenn die Vergiftung durch ganze oder gepulverte Canthariden stattgefunden hat, oder als solche Bestandtheile der Giftmischung sind. In diesem Falle wird das unbewaffnete und sicher das mit der Loupe bewaffnete Auge die goldgrün glänzenden Theile der Flügeldecken erkennen. Aus dem Erbrochnen und den Faeces müssen diese Theilchen durch Schlämmen mit Wasser und Weingeist gesammelt und als Corpus delicti reservirt werden. Praktisch ist, die feuchte Substanz auf einer Glasplatte eintrocknen zu lassen, um die nur auf einer Seite glänzenden Partikel von zwei Seiten aufsuchen zu können. Die Gedärme schneidet man auf, spannt sie auf Holzbretter und lässt sie trocknen, um dann die adhärirenden glänzenden Partikel bequem und sicher aufsuchen zu können. Allerdings giebt es auch Käfer, z. B. die Goldhenne (*Carabus auratus*), welche goldglänzende Flügeldecken haben, jedoch ist der Umstand, unter welchem solche gepulvert in die Verdauungswege eines Menschen gelangen sollten, nicht zu erkennen, andererseits giebt es giftige und Cantharidin enthaltende Käfer mit Flügeldecken ohne Goldglanz, sie sind aber bei uns in Deutschland nicht gekannt und werden auch nicht in den Apotheken gehalten.

Der Nachweis ist ferner dadurch erleichtert, dass die glänzenden Flügeldecken, noch mehr das Cantharidin, viele Monate, selbst bis zu einem Jahre, der Verwesung oder Fäulniss in den Leichentheilen widerstehen.

Das Cantharidin geht nach innerlicher und äusserlicher Anwendung der Canthariden in Blut, Harn und Faeces, selbst in das Muskelfleisch, die Lungen und andere Organe über, es sind also diese Substanzen Gegenstand der Untersuchung, wenn das Gift in den Contentis nicht mehr nachweisbar wäre.

Im Allgemeinen wird der Gegenstand der Untersuchung, wenn er sauer ist, oder wenn er alkalisch reagirt, mit Schwefelsäure sauer gemacht, mit Chloroform direct ausgeschüttelt oder extrahirt, oder, wenn er ein grosses Volumen hat, mit kochend heissem 60—80proc. Weingeist, je nachdem das Object trocken oder flüssig ist, extrahirt, das schwach durch Kali alkalisch gemachte Filtrat durch Abdampfen bis zur Verflüchtigung allen Weingeistes auf ein kleines Volum gebracht, mit Phosphorsäure stark sauer gemacht, eine Stunde bei circa 50° C. digerirt und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt. Ist das Untersuchungsobject eine Flüssigkeit, welche nothwendig auf ein geringeres Volum gebracht werden muss, so versetzt man es mit etwas Aetzkali, digerirt circa 2 Stunden bei 40 — 50° C. und dampft dann im Wasserbade ab. Der erkaltete Rückstand wird mit Phosphorsäure stark sauer gemacht und nach zweistündiger gelinder Digestion und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt. Sind Fette und Harze im Untersuchungsobject vorhanden, so suche man dieselben durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen; oder wenn dies wegen zu grossen Volumens der Flüssigkeit schwierig ist, versetze man das Untersuchungsobject reichlich mit gebrannter Magnesia und einer geringen Menge Aetzbaryt, dampfe die Mischung unter Umrühren bei gelinder Wärme (circa 80° C.) im Wasserbade langsam ein, mache sie trocken und extrahire sie pulverig zerrieben ohne alle Wärmeanwendung zuerst mit Schwefelkohlenstoff und dann mit Chloroform (oder Aether), so lange diese Flüssigkeiten ungefärbt abfliessen. Der ungelöste Rückstand wird nun im Wasserbade trocken gemacht, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann mit soviel Phosphorsäure versetzt, dass eine stark saure Reaction hervortritt. Nach einer 2—4stündigen Digestion bei 60—70° C. (im Wasserbade) lässt man erkalten und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform einige Male aus. Zögert das Chloroform, sich scharf adzusondern, so setzt man soviel Aether zu, dass sich die Mischung aus Chloroform und Aether nach gehörigem Durchschütteln auf der Oberfläche der Flüssigkeit in scharf begrenzter Schicht sondert. Die Chloroformschicht oder die aus Chloroform und Aether bestehende Schicht hebt man erst nach einstündigem Stehen ab, giesst sie durch ein zuvor mit Chloroform genetztes Filter und lässt sie in einer passenden gläsernen Schale mit flachem Boden entweder freiwillig verdunsten oder, wenn sie ein grösseres Quantum beträgt, bei gelinder Wärme bis auf einen geringen flüssigen Rückstand abdestilliren, diesen letzteren dann aber an einem lauwarmen Orte eintrocknen. Etwas des Rückstandes wird mit etwas dünnem Collodium oder einem Tropfen Oel aufgenommen und auf den Rücken der linken Hand

oder auf den Oberarm aufgetragen. In 4—8 Stunden würde, war Cantharidin gegenwärtig, sich an der betreffenden Hautstelle eine Blase bilden. *Dragendorf* empfiehlt den mit etwas Oel aufgenommenen Verdunstungsrückstand mit sogenannter englischer Charpie aufzunehmen und mittelst Heftpflasters auf die Brust zu legen.

Behufs Nachweises des Cantharidins im Blute, dem Muskelfleische, Hirn, den Lungen, der Leber und ähnlichen Organen empfiehlt *Dragendorf* folgendes Verfahren, weil die alkalischen Proteïnsubstanzen dieser Körper das Cantharidin mit Energie zurückhalten und es schwer an damit geschüttelte Lösungsmittel abgeben. Das Untersuchungsobject wird, wenn nöthig, fein zerschnitten mit 5—6proc. Aetzkalilauge in einer Porzellanschale so lange gekocht, bis eine durchaus gleichartige Flüssigkeit entstanden ist, welche nach dem Erkalten, wenn nöthig, durch Verdünnen mit Wasser zur dünnen Syrupconsistenz gebracht, mit Schwefelsäure übersättigt, dann alsbald mit einem 4fachen Volum 90—95proc. Weingeist gemischt und nun eine Zeitlang im Sieden erhalten wird. Die heiss filtrirte Flüssigkeit lässt man stark erkalten, um sie nochmals zu filtriren. Alsdann beseitigt man den Weingeist durch Destillation und schüttelt den wässrigen Rückstand mit Chloroform aus. Nachdem der Chloroformauszug mit kaltem Wasser gewaschen ist, lässt man ihn abdunsten, nimmt den Rückstand mit etwas heissem Mandelöl auf und prüft diesen auf eine vesicatorische Wirkung.

Die Isolirung des Cantharidins in krystallinischer Form gelingt nur dann, wenn es in reichlicher Menge im Untersuchungsobjecte vorhanden ist. Zeigt sich der Chloroformauszug gefärbt, so schüttelt man ihn mit einem gleichen Volum 2—3proc. Aetzkalilauge aus, welche das Cantharidin bindet und aus welcher Lösung nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure und einer 2stündigen Digestion das Cantharidin aufs neue mittelst Chloroforms extrahirt wird. Die Chloroformlösung wird mit reinem Wasser geschüttelt, um anhängende Schwefelsäure zu beseitigen, und dann abgedunstet.

Albumin. Eiweiss. Eieralbumin. Blutalbumin. Unter den vorstehenden Namen kommt Albumin in Gestalt dünner, zerbrochner, 0,5—1,0 Millimeter dicker, spröde brechender, gelblicher bis gelbbrauner Plättchen oder Tafeln zur Verwendung beim Zeugdruck in den Handel. Die gelbliche oder lichtgelbe Sorte ist aus Eiweiss, die etwas dunklere gelbe aus Blutalbumin dargestellt. Die Güte und Verwendbarkeit des Albumins beim Zeugdruck ergiebt sich aus der Löslichkeit in Wasser und der Gerinnbarkeit beim Erhitzen bis auf 100°. Das Eiweiss tritt nun in verschiedenen Modificationen in Folge der Bereitungsart und Austrocknungsweise auf und zwar giebt es Eiweiss, welches 1) in Wasser löslich ist und beim Erhitzen gerinnt, 2) in Wasser löslich ist und nicht gerinnt und 3) sich bereits in einem geronnenen Zustande befindet. Von diesen Modificationen des im Handel befindlichen Albumins hat nur das erstere einen Werth für den Zeugdrucker. Das trockne Albumin, auch das frische Eier-

albumin, wie man es aus grossen Conditoreien bezieht, ist vielen Verfälschungen ausgesetzt, wie z. B. mit Zucker, Dextrin, Arabischem Gummi, Weizenkleber, Mehl etc. Diese Substanzen lassen sich übrigens leicht auf gewöhnlichem Wege nachweisen.

Das eingetrocknete Albumin muss sich in 60—80 Th. kaltem Wasser langsam (innerhalb 24 Stunden), etwas schneller in Wasser von 30—35° C. zu einer nur wenig trüben, dicklich fliessenden, ziemlich farblosen Flüssigkeit lösen, in welcher gewöhnlich einige Flocken geronnenen Eiweisses herumschwimmen. Je vollständiger die Lösung und je geringer die Menge der in der Lösung herumschwimmenden Eiweissflocken ist, um so besser ist die Waare, wofern die Lösung noch die Eigenschaft hat, bis auf 90—100° erhitzt ihren Albumingehalt als Coagulum abzuscheiden, und nach Verdampfung der vom Coagulum abfiltrirten Flüssigkeit keinen über 3 Proc. von der Menge des trocknen Albumins betragenden Rückstand zu hinterlassen. Löst sich das Albumin, findet aber in der Lösung beim Erhitzen bis auf 100° (im Wasserbade) keine Coagulation statt, so ist das Albumin auch werthlos, oder es hat nur einen halb so grossen Werth als das für denselben Zweck verwendbare Dextrin oder Arabische Gummi. Löst sich endlich das Albumin nur wenig oder gar nicht, und schwillt es nur zu weissen oder weisslichen Stücken an, so besteht es aus coagulirtem Eiweiss und ist dann völlig unbrauchbar.

Nur die Menge Eiweissstoff im Albumin, welche in Wasser löslich ist und in kochendem Wasser zu einem Coagulum wird, repräsentirt den Albuminwerth. Die Prüfung besteht daher einfach darin, 2,5 Gm. des Albumins in einem Kölbchen mit 150 CC. lauwarmen Wassers zu übergiessen und unter öfterem Umschütteln einen Tag hindurch an einen lauwarmen Ort zu stellen, dann durch Calico zu giessen, und die Colatur unter vorsichtigem, unten beschriebenem Zusatz von verdünnter Essigsäure im Wasserbade bis auf 100° zu erhitzen. Das Coagulum lässt man absetzen, sammelt es im Filter, wäscht es darin mit etwas Wasser ab, bringt es noch feucht auf ein tarirtes Uhrglas oder eine tarirte Porzellanschale, trocknet es, zuletzt bei einer Wärme von 110—120°, und wägt alsdann. Ein gutes Albumin muss mindestens 80 Proc. coagulirbares Eiweiss ausgeben. Ist das Albumin mit Arabischem Gummi, Dextrin, Zucker verfälscht, so würden sich diese in der vom Coagulum abfiltrirten Flüssigkeit nachweisen lassen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die erwähnten Verfälschungsmittel in einem gewissen Verhältniss zum Albumin diesem zum Theil die Coagulationsfähigkeit entziehen, sodass das Gewicht des coagulirten Eiweisses in der Probe verhältnissmässig geringer ausfällt.

Das *Martin Ziegler*'sche Verfahren der Werthbestimmung der Albuminsorten ist folgendes: Man löst 20 Gm. des Albumins in 100 CC. destillirtem Wasser, colirt die Lösung durch ein Seidensieb, lässt sie zum Absetzen der ungelösten suspendirten Theile einige Zeit stehen, entnimmt von der klaren Lösung 12 CC. (entsprechend 2,0 Gm. Albumin) und lässt diese tropfenweise in eine k o c h e n d e 20proc. Alaunlösung einfliessen. Man sammelt das coagulirte Eiweiss in einem Filter, wäscht es mit heissem Wasser aus, trocknet bei 110—120° und wägt es. 1 Proc. ist von der

gefundenen Eiweissmenge abzuziehen, weil das in dieser Weise coagulirte Eiweiss bis zu 1 Proc. Thonerde enthält.

Albumine im Allgemeinen. Die Chemie unterscheidet zwei Arten Albumin, nämlich Serumalbumin und Eieralbumin. Ersteres ist in Flüssigkeiten des thierischen Körpers und dem Blute, das andere in dem Eie der Vögel enthalten. Beide Arten Albumine sind in Wasser löslich und werden aus dieser Lösung weder durch verdünnte Säuren, noch durch Alkalicarbonate und neutrale Alkalisalze gefällt, wohl aber durch wolframsaure oder molybdänsaure Alkalisalze aus ihrer stark essigsauren Lösung, besonders in der Wärme, vollständig gefällt. Aus der wässrigen Lösung scheiden sie sich beim Erhitzen bis zum Kochen fast vollständig als Coagulum ab. Das coagulirte Albumin ist unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether und kalten verdünnten Säuren, von welchen es die verdünnte Essigsäure beim Kochen farblos, nicht zu verdünnte Salzsäure beim Kochen mit rothblauer Farbe löst. Dextrinlösung trübt die Lösung der Albumine nur wenig.

Wird eine Albuminlösung in einem Reagircylinder erhitzt, so trübt sie sich bei circa 70°, indem die Trübung am Niveau der Flüssigkeit beginnt, sich von dort durch die ganze Flüssigkeitsschicht erstreckt und bei weiterer Erhitzung in ein flockiges Coagulum übergeht. Eine concentrirte Albuminlösung erstarrt hierbei zu einer Gallerte. Ist vor dem Erhitzen mit wenig Essigsäure angesäuert, so erfolgt die Coagulation leichter und vollständiger, ein Essigsäureüberschuss wirkt auflösend und verhindert die Ausscheidung oder Coagulation.

Serumalbumin wird beim Schütteln mit Aether nicht gefällt (coagulirt), von concentrirter Salzsäure leicht gelöst. In dieser salzsauren Lösung erzeugt wenig Wasser einen Niederschlag, welcher durch mehr Wasser wider gelöst wird. — Das Eieralbumin in wässriger Lösung dagegen wird beim Schütteln mit Aether gefällt und ist in concentrirter Salzsäure schwer löslich.

Serumalbumin. Das bei 30—40° eingetrocknete Serumalbumin bildet eine lichtgelbliche, glasartig spröde, wenig oder kaum hygroskopische Masse, welche einmal ausgetrocknet bis zum Kochpunkt des Wassers erhitzt werden kann, ohne in coagulirtes Albumin überzugehen. Die Lösung in Wasser ist ziemlich klar, weisslich opalescirend. Aus dieser Lösung fällt Weingeist das Albumin, welches alsbald, vom Weingeist befreit, sich wieder in Wasser löslich erweist, nach längerer Einwirkung des Weingeistes aber, besonders in der Wärme, in coagulirtes Albumin verwandelt ist. — Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, verdünnte Mineralsäuren verändern bei gewöhnlicher Temperatur die wässrige Albuminlösung nicht, beim Erwärmen aber findet Coagulation statt. Concentrirte Mineralsäuren, conc. Salpetersäure bewirken einen Niederschlag, grösserer Zusatz von conc. Salpetersäure löst aber den Niederschlag wieder auf. Concentrirte Salzsäure

bewirkt anfangs einen Niederschlag, welcher bald darauf in Lösung übergeht, durch Zusatz von Wasser aber wieder abgeschieden wird und dann gesammelt und ausgepresst sich wie salzsaures Syntonin und in Wasser klar löslich erweist. — Aetzammon, Aetzkalien bilden lösliche Albuminate, welche durch Neutralisation mit Essigsäure ausgefällt werden. — Die meisten Salze der Schwermetalle erzeugen mehr oder weniger unlösliche Niedershläge, welche theils Metallalbuminate, theils Verbindungen des Albumins mit den betreffenden Säuren darstellen. — Gerbsäure, besonders Pikrinsäure erzeugen in der kalten Albuminlösung Niederschläge, welche in der Wärme zu dichteren Flocken zusammengehen. — Durch Erhitzen bis auf 75° C. coagulirt das Serumalbumin, die Gegenwart geringer Mengen Essigsäure oder Phosphorsäure, vieler neutralen Alkalisalze befördern die Coagulation schon bei geringerer Wärme, während die Gegenwart von Alkalicarbonat den Wärmegrad, bei welchem Coagulation eintritt, höher rückt.

Eieralbumin stimmt in seinem Verhalten gegen Reagentien mit dem Serumalbumin im Ganzen überein und unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es durch Aether beim Schütteln der wässrigen Lösung abgeschieden wird und mit einem Ueberschuss Salzsäure einen Niederschlag giebt, welcher sowohl in conc. Salzsäure, als auch in Wasser und Lösungen neutraler Salze sehr schwer löslich ist. Wird frisches Eiweiss mit dem 3—4fachen Vol. Wasser verdünnt und geschüttelt, so sondern sich in der Flüssigkeit Flocken und Häutchen und auf der Oberfläche ein weisser Schaum ab, welche in Wasser nicht löslich sind und aus den Wandungen der Zellen besteht, worin das Albumin im Eie eingeschlossen war.

Die Bestimmung und Fällung der Albumine in schwach essigsaurer Lösung durch Natronwolframat (von *Sonnenschein* angegeben) giebt nach meinen Untersuchungen nur annähernde Resultate. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthält 7,0—8,0 Proc. Albumin.

Blut. Menschenblut. Blut verschiedener Thiere. Rothes Blut haben die Säugethiere, Vögel, Amphibien, Fische, warmes Blut die Säugethiere und Vögel, kaltes Blut die Amphibien und Fische. Das Blut der warmblütigen Thiere bildet im unveränderten Zustande eine gleichförmige, dickliche, kleberig anzufühlende, je nach Umständen hell oder dunkelrothe Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem, an Harn und Schweiss des betreffenden Thieres erinnerndem Geruch, fadem, salzigem Geschmack, von 1,050—1,075 spec. Gew.; Arterien führen ein helles scharlachrothes, Venen ein dunkleres bis schwarzrothes, die Capillargefässe ein carmoisinrothes Blut. Die Temperatur des Blutes in warmblütigen Thieren ist 33—41° C.

Das Blut besteht aus zwei Substanzen von verschiedener Dichtigkeit und Form, nämlich aus dem Plasma (Blutflüssigkeit, Intercellularflüssigkeit), einer Lösung gewisser Blutbestandtheile, und den darin in Suspension befindlichen, mikroskopisch kleinen Form-Elementen, welche als a) rothe

Blutkörperchen oder Blutzellen, b) farblose oder weisse Blutkörperchen und c) Molecularkörnchen unterschieden werden.

Mit dem Momente, in welchem das Blut die Vene verlässt, wird es dickfliessender und nach Verlauf von 10—15 Minuten beobachtet man an seiner Oberfläche die Bildung gelblichweisser Tropfen, welche allmälig zunehmen, bis endlich eine grüngelbliche oder gelbe, alkalische Flüssigkeitsschicht, Blutserum, Blutwasser, über einer festen gelatinösen Masse, dem Blutkuchen (*Placenta, Cruor*) lagert. Dieser Vorgang, welchen man mit Gerinnung des Blutes bezeichnet, besteht in dem Unlöslichwerden oder der Abscheidung des Fibrins (Faserstoff) aus dem Plasma, welches die Blutkörperchen einschliesst und mit sich niederwärts zieht. Der Gerinnungsprocess (die Defibrinirung) wird durch Umrühren (wobei sich das Fibrin in fadigen und klumpigen Massen an das Rührinstrument anhängt), und durch einen geringen Wasserzusatz beschleunigt, durch Kohlensäure und Zusatz von Neutralsalzen der Alkalien verlangsamt, weshalb auch das Kohlensäure haltende venöse Blut langsamer gerinnt als arterielles. Das Blut bei entzündlichen Krankheiten gerinnt unter Bildung einer oberen gelblichen gelatinösen Kruste (Entzündungshaut, Speckhaut), welche vornehmlich aus Fibrin und farblosen Blutkörperchen besteht; jene gelatinöse Kruste ist jedoch beim Pferdeblut normal.

In Betreff der Prüfung des Blutes im Haematinometer auf spectroskopischem Wege sei auf die zoochemische Analyse von *v. Gorup-Besanez*, Braunschweig 1871, verwiesen.

Chemische Bestandtheile des gesunden Blutes sind in grösserer Menge folgende organische Substanzen: Wasser, Fibrin, Albumin, Haemoglobin, Lecithin, Cholesterin, Fette, fettsaure Alkalisalze, in sehr kleiner Menge Harnstoff, Dextrose, Kreatin, Kreatinin, in Spuren Harnsäure; anorganische Bestandtheile sind: Phosphate, Sulfate, Carbonate der Alkalien, Chlorkalium, Chlornatrium, Phosphate der Kalkerde und Magnesia, Eisen und Spuren Kieselsäure; gasige Bestandtheile sind: Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff.

Hauptsächliche Bestandtheile der Blutkörperchen sind: Haemoglobin, Eisen in Verbindung mit Haemoglobin, Lecithin. In die übrigen Blutbestandtheile theilen sich Blutkörperchen und Plasma.

Nach *Dumas* ist das Blut ungefähr in folgendem Verhältniss zusammengesetzt:

Blutkuchen	Fibrin		3	130
	Blutzellen	Haemoglobin	2	
		albuminöse Substanz	125	
Blutserum	Wasser		790	870
	Albumin		70	
	fette Materie extractive Materie Salze		10	
				1000.

Im Gramm Blut sollen sich 130—140 rothe Blutzellen befinden.

Als abnorme Bestandtheile des Blutes sind zu nennen: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und andere Fettsäuren, Milchsäure, Gallensäuren, Gallenfarbstoffe, Sarkin, Glutin, Leucin, Tyrosin, Ammoncarbonat, dann Substanzen in Folge des Genusses oder nach Vergiftungen, wie Alkaloide, Blausäure, Metalloxyde, nach Kohlendunstvergiftung Kohlenoxydgas.

Die Blutkörperchen oder Blutzellen sind bei jeder Thierclasse von verschiedener Form und Grösse. Im Menschenblut bilden sie biconcave Scheiben mit farbloser Umhüllungsmembran.

Die Substanz, welche ihre rothe Farbe, überhaupt die Farbe des Blutes bedingt, hat den Namen Haemoglobin (Haematoglobin, Blutfarbstoff) erhalten. Diese Substanz bildet die Hauptmasse der rothen Blutkörperchen, findet sich aber auch in sehr geringer Menge im Muskelfleische der Säugethiere, bisweilen gelöst im Blute einiger wirbelloser Thiere. Ihrer Zusammensetzung nach nähert sie sich den Albuminaten, von welchen sie aber durch einen Eisengehalt und durch die Fähigkeit, unter gewissen Umständen (unter 0° C.) zu krystallisiren, unterschieden ist. In dem Blute der Menschen und einiger Thiere ist das Haemoglobin amorph, in dem Blute vieler Thierarten krystallinisch. In seinem Spectrum hat es zwischen den *Frauenhofer*'schen Linien *D* und *E* zwei Absorptionsstreifen (vergl. Fig. 64, Seite 442). Im getrockneten Blute geht das Haemoglobin meistens in Methaemoglobin über, welches nicht jene Absorptionsstreifen zeigt.

Zur Erlangung der Haemoglobinkrystalle mischt man (nach *Hoppe-Seyler*) difibrinirtes Blut mit mindestens dem 10fachen Volum 2proc. Kochsalzlösung, lässt 1—2 Tage an einem kalten Orte stehen, sammelt den aus Blutkörperchen bestehenden Bodensatz durch Decanthiren der Flüssigkeit, giebt ihn mit wenig Wasser gemischt in ein Glaskölbchen, übergiesst ihn mit Aether, schüttelt gut um, decanthirt den Aether und filtrirt die rothe wässrige Flüssigkeit. Das Filtrat wird bis auf 0° abgekühlt und mit 0,25 Volum Weingeist von 0° gemischt einige Tage bei 5—10° C. Kälte stehen gelassen. Das Haemoglobin des Blutes der Ratte, des Meerschweinchens, Eichhörnchens, Hundes geht schon hier beim Schütteln mit Aether in mikroskopische Krystallchen über, so dass eine Filtration nicht angeht. In diesem Falle digerirt man die Masse in Wasser von 40°, filtrirt schnell, lässt das Filtrat bis auf 0° erkalten, versetzt, wie oben angegeben, mit Aether etc. In der letztangegebenen Weise lässt sich das krystallisirte Haemoglobin mehrmals umkrystallisiren. Aus der wässrigen, bis auf 0° erkalteten Haemoglobinlösung wird das Haemoglobin beim Schütteln mit Weingeist und Luft von derselben Temperatur und 1—2tägigem Beiseitestellen in der Kälte in Krystallen abgeschieden.

Die Haemoglobinkrystalle sind von mikroskopischer Grösse und bilden feucht eine teigige zinnoberrothe Masse, welche sich über Schwefelsäure unter 0° getrocknet bei Verlust von 3—4 Proc. Krystallwasser in ein ziegelrothes Pulver verwandelt, welckes bis auf 100° ohne Zersetzung erhitzt werden kann. Beim Austrocknen über 0° wird es dunkler an Farbe unter theilweiser Zersetzung. Die Krystalle des Haemoglobins zeigen je nach Art des Thieres eine verschiedene Form, einen

verschiedenen Krystallwassergehalt und verschiedene Löslichkeit in Wasser. Sie enthalten lose gebundenen Sauerstoff, welcher beim Erwärmen oder mittelst der Luftpumpe ausgetrieben werden kann. Man hat daher das kryst. Haemoglobin mit Oxyhaemoglobin, das von dem lose gebundenen Sauerstoffe befreite einfach mit Haemoglobin bezeichnet.

Wasser löst das Haemoglobin mit schönrother Farbe. Die wässrige Lösung über 0° lässt eine Zersetzung des Haemoglobins zu und bei minutenlanger Einwirkung einer Wärme von 70—80° oder beim Sieden erfolgt vollständige Spaltung in Haematin und coagulirtes Albumin unter Abspaltung flüchtiger Fettsäuren. Heisser Weingeist, auch Säuren und Alkalien bewirken denselben Vorgang. Verdünnte Aetzalkalien- und Alkalicarbonatlösungen, verdünntes Aetzammon lösen Haemoglobin und die Lösung in der verdünnten Alkalicarbonatlösung hält sich am kalten Orte wochenlang unverändert. Die in Zersetzung begriffene Haemoglobinlösung zeigt Dichroismus, erscheint bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem Lichte schmutzig grün und nimmt unter Bildung von Ameisensäure und Buttersäure saure Reaction an. Auf Platinblech erhitzt blähen sich die Haemoglobinkrystalle zuerst auf, entwicklen den Geruch nach verbranntem Horn und verbrennen endlich unter Hinterlassung von Eisenoxyd und Ferriphosphat.

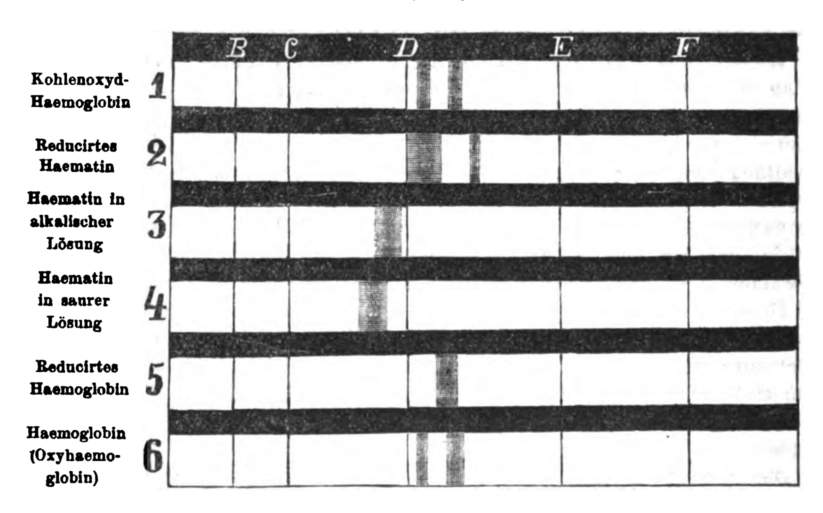
Die weissen Blutkörperchen haben eine kuglige Gestalt und erscheinen unter dem Mikroskop um $^1/_3$ grösser als die rothen Blutkörperchen, farblos, mit feingranulirter Oberfläche und feingezähneltem Contour. Unter 1000 rothen Blutkörperchen finden sich 3—4 weisse. Sie scheinen eine länge Dauer zu haben als die rothen., wenigsten findet man sie in altem, eingetrocknetem Blute noch unversehrt, während die rothen Körperchen bereits eine theilweise Zerstörung erlitten haben.

Haematin heisst, wie vorhin angegeben wurde, ein Zersetzungs- oder Spaltungsproduct des Haemoglobins. Seine chemische Zusammensetzung scheint keine bestimmte zu sein. Es enthält durchschnittlich 12 Proc. Eisen. Das optische Verhalten der Haematinlösung ist zur Erkennung zetsetzten Haemoglobins, resp. alten Blutes, von Wichtigkeit. — Setzt man zu einer Haemoglobinlösung, welche deutlich zwischenden *Frauenhofer*'schen Linien *D* und *E* im Gelb und Grün des Spectrums zwei Absorptionsstreifen (Spectralbänder) zeigt, von welchen der schmälere sich an Linie *D* anlehnt, etwas Essigsäure, so schwinden dieselben und dafür entsteht im Roth, zwischen den *Frauenhofer*'schen Linien *C* und *D*, ein (einziger) Absorptionsstreifen. — Uebersättigt man die Haemoglobinlösung mit Alkali, so verrückt sich der Absorptionsstreifen und nähert sich der Linie *D*. Diese Erscheinungen sollen sich nach *Hoppe-Seyler* noch bei einer Lösung von 1,0 Gm. Haematin in 6667 CC. Lösungsmittel und 1 Ctm. Dicke der Flüssigkeitsschicht erzielen lassen. — Behandelt man die Lösung mit reducirenden Mitteln, wie Ferrotartrat, Schwefelammonium etc., so verschwindet der vorbemerkte Absorptionsstreifen und dafür treten zwischen den *Frauenhofer*'schen Linien *D* und *E* zwei Absorptionsstreifen auf, von welchen sich der breitere an die Linie *D* anlehnt. — Alkalische

Haematinlösungen sind dichroitisch und erscheinen bei durchfallendem Lichte grünlich, bei reflectirtem röthlich.



Fig. 64.



Absorptionsstreifen des Haemoglobins und Haematins.

Haeminkrystalle, Teichmannsche Krystalle. Wird Haemoglobin oder frisches, oder altes eingetrocknetes, selbst durch Wasser bereits bespültes Blut mit Essigsäurehydrat (Eisessig) und einer höchst geringen Menge Kochsalz oder Jodkalium erwärmt, oder mit Aether, welcher mit weingeistiger Essigsäure- oder Oxalsäurelösung versetzt ist, behandelt und das Filtrat bei gelinder Wärme concentrirt, so entstehen mikroskopische rhombische braunrothe bis schwarzbraune Krystalle in Täfelchen oder platten Nadeln, welche getrocknet und in Wasser oder Weingeist bewegt von schwärzlich-blauer Farbe, metallglänzend, bei durchfallendem Lichte braun erscheinen. Sie sind in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform etc. unlöslich, ebenso bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Säuren. Concentrirte Schwefelsäure löst sie dagegen mit violettrother Farbe und unter Entwickelung von Salzsäuregas. Verdünnte Alkalicarbonatlösungen sind ohne Einwirkung, dagegen wirken Aetzalkalien und Aetzammon auflösend, jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung und Erzeugung eines schmutzigen Grüns. — Haemin erleidet bis zu 20° C. erhitzt keine Veränderung, beim Glühen auf Platinblech verglimmt es unter Hinterlassung von circa 8,5 Proc. reinem Eisenoxyd.

Fig. 65.



Haeminkrystalle Haematinkrystalle
circa 300fache Vergr.

Zur **Darstellung** der mikroskopischen **Haeminkrystalle** aus sehr kleinen Mengen Blut, wie sie bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vorkommt, wird das getrocknete Bluttheilchen (z. B. von der Grösse eine Mohnsamenkorns) mit circa $^1/_3$ seines Volums Chlornatrium auf ein Objectglas gebracht, mit einem Tropfen Essigsäurehydrat (Eisessig) und nun mit einem Deckgläschen lose bedeckt, das Objectglas über dem Cylinder einer Petroleumflamme langsam und vorsichtig erwärmt, bis in der Essigsäureschicht Bläschen entstehen und Verdampfung eintritt. Die Flüssigkeitsschicht hat sich hierbei zuerst braun, dann schwärzlich gefärbt. Man lässt erkalten und bringt nun das Object unter das Mikroskop bei circa 350maliger Vergrösserung. Man findet hier in eine amorphe Masse eingelagert die Haeminkrystalle in kleinen Gruppen und Haufen. Nach *Brücke* verfährt man folgendermaassen: Es wird die Lösung des Blutfleckes in kaltem destill. Wasser mit einem Tropfen Kochsalzlösung in ein Uhrgläschen gegeben, entweder über conc. Schwefelsäure (unter der Luftpumpe) oder bei einer gelinden Wärme von circa 50° C. eingetrocknet, hierauf mit dem Mikroskop durchmustert, ob sich nicht etwa Krystalle vorfinden, welche eine Verwechselung mit Haeminkrystallen zulassen. Dann übergiesst man den Trockenrückstand mit 2—5 Tropfen Essigsäurehydrat und trocknet in gelinder Hitze des Wasserbades wiederum langsam zur Trockne ein. Den Rückstand versetzt man nach dem Erkalten mit ein paar Tropfen destill. Wasser, rührt um, bringt einen Tropfen auf ein Objectglas und prüft mit dem Mikroskop. Der Kochsalzzusatz ist nothwendig und dient, wie es scheint, als Ersatz der Alkalisalze, welche der Blutfleck durch Wasser, Regen, Bodenfeuchtigkeit verloren haben könnte. **Murexid** giebt ähnliche Krystallbildungen, aber auch ohne Einwirkung von Essigsäure. Eine murexidhaltige Flüssigkeit bildet eingetrocknet eine ziegelrothe Masse, die Blutlösung dagegen eine braunrothe. Mit verdünnter Aetzkalilauge giebt Murerid eine blaue, Haemin eine schmutzig grüngefärbte Lösung. Die **Indigokrystalle**, welche aus mit Essigsäure eingedampftem Indigo entstehen, machen sich durch ihre blaue Farbe kenntlich, und werden durch eine 25proc. Salpetersäure bei 10—15° C. entfärbt.

Blut verschiedener Thiere und Unterscheidung desselben. Gestalt der Blutkörperchen. Die Bestimmung des Blutes der verschiedenen Thiergattungen bietet unendliche Schwierigkeiten und ist nur dann in einigen Fällen mit einiger Sicherheit möglich, wenn die Blutkörperchen intact und unter dem Mikroskop zu erkennen sind. Wie schon erwähnt ist, sind die Blutzellen der Säugethiere kernlos, die Blutzellen der Vögel, Amphibien und Fische enthalten dagegen einen Kern. Die rothen Blutzellen im Menschenblut sind biconcave Scheiben, im Blute der Vögel oval oder elliptisch mit geschärftem Rande, im Blute der Amphibien und der Fische (mit Ausschluss der Neunaugen) oval und convex, im Blute des Kameels, Dromedars und Lamas elliptisch und biconcav. Die rothen Blutzellen des Menschen und eines grossen Theiles vierfüssiger Säugethiere bilden mikroskopisch kleine zirkelrunde biconcave Scheiben, und erscheinen daher je nach Stellung des Mikroskops und der Beleuchtung entweder in

der Mitte dunkler gefärbt oder heller als am Rande, welcher sich bei sehr starker Vergrösserung farblos erweist. Das auf seiner Kante stehende Blutkörperchen zeigt daher auch die Form eines an den Enden verdickten Stabes. In Folge der Molecularattraction legen sich die Blutkörperchen gewöhnlich so aneinander, dass sie Gruppen bilden, welche unter dem

Fig. 66.



Blutkörperchen. 350—400fache Vergr. *a* Blutkörperchen mit dunklem Centrum und hellem Rande, *b* mit lichtem Centrum, *c* im Profil, *d* nach der Behandlung mit Glaubersalzlösung, *e* nach dem langsamen Eintrocken.

Fig. 67.



a Blutkörperchen im geronnenen Blute. 500fache Vergr.
b Blutkörperchen der Vögel. 300fache Vergr

Mikroskop wie Geldrollen und auch wie Reihen aufgezählten Geldes erscheinen. Durch Einwirkung von Wasser und Reagentien, auch durch Eintrocknen büssen die Blutzellen meist die glattrandige Scheibenform ein und gleichen dann Pflastersteinen mit eingesprungenem, abgestossenem, zersplittertem Rande. *Barruel* fand, dass das Blut jeder Thierart einen specifischen Geruch habe. Die Unterscheidung auf diesem Wege fordert ein äusserst empfindliches Geruchsorgan, wie es nur höchst selten angetroffen wird. Der Chemiker, welcher über einen guten Geruchssinn nicht verfügen kann, findet jedoch in seiner Umgebung Personen, welche in dieser Beziehung gern Beistand leisten. Desshalb mögen *Barruel*'s Beobachtungen, obgleich sie von mehreren Seiten für nicht zutreffend erachtet sind, hier einen Platz finden:

1) Der dem Thierblute eigene Riechstoff ist sehr flüchtig und erinnert an den Geruch des Schweisses, der Haut- und Lungenausdünstung des betreffenden Thieres.

2) Der Riechstoff ist mit dem Blute innig verbunden und, so lange diese Verbindung dauert, nicht bemerkbar;

3) Wird letztere gehoben, z. B. durch Mischung mit Schwefelsäure, so verflüchtigt er sich und der charakteristische Geruch tritt hervor.

4) Beim männlichen Geschlechte jeder Thierart ist er stärker als beim weiblichen. Beim Menschenblute bringt die Farbe der Haare Abstufungen in der Stärke des Geruches zu Wege.

5) Auch in der Auflösung des Blutes ist er zu erkennen und man kann ihn aus dem defibrinirten oder aus dem Serum allein entwickeln.

6) Diese Entwickelung geschieht am besten mit Schwefelsäure.

7) Blut von Männern wird erkannt an dem Geruche nach Männerschweiss.

8) Blut von Weibern an einem ähnlichen, aber schwächeren Geruche nach Frauenschweiss.

9) Blut von Ochsen an dem Geruche nach Kuhmist oder Ochsenstallgeruch.

10) Blut von Pferden an dem Geruche nach Pferdeschweiss oder Pferdemist.

11) Blut von Schafen an dem Geruche nach Schafwolle, die noch nicht ausgesotten ist.

12) Blut von Hammeln an dem intensiveren, mit dem des Schafes gemischten Bocksgeruche.

13) Blut von Hunden an dem Geruche nach schwitzenden Hunden.

14) Blut von Schweinen an dem Geruche nach Schweinestall.

15) Blut von Ratten an dem Geruche von Ratten.

16) Blut von Truthähnen, Enten, Tauben soll charakteristisch nach diesen Thieren, Blut von Fröschen nach Sumpfbinsen, von Fischen nach Fischen riechen.

Auch selbst nach längerer Zeit, nach 8, 14 Tagen, 3 Wochen, soll noch der eigenthümliche Geruch zu bemerken, resp. zu entwickeln sein.

Nach *Schmidt* beträgt der Durchmesser der in dünner Schicht auf Glasplatten eingetrockneten Blutzellen

	im Mittel	minim.	maxim.	
von Menschen	= 0.0077	(0.0074	0.0080)	mm.
„ Hunden	= 0.0070	(0.0066	0.0074)	„
„ Kaninchen	= 0.0064	(0.0060	0.0070)	„
„ Ratten	= 0.0064	(0.0060	0.0068)	„
„ Schweinen	= 0.0062	(0.0060	0.0065)	„
„ Mäusen	= 0.0061	(0.0058	0.0065)	„
„ Ochsen	= 0.0058	(0.0054	0.0060)	„
„ Katzen	= 0.0056	(0.0053	0.0060)	„
„ Pferden	= 0.0057	(0.0053	0.0061)	„
„ Schafen	= 0.0045	(0.0040	0.0048)	„
„ Hühnern, Breite	= 0.0076	(0.0070	0.0081)	„
„ „ Länge	= 0.0127	(0.0120	0.0135)	„
„ Fröschen, Breite	= 0.0154	(0.0142	0.0157)	„
„ „ Länge	= 0.0211	(0.0201	0.0220)	„

Unter den Säugethieren haben Elephant, Wallfisch, Faulthier und *Simia callithrix* die grössten Blutkörperchen, die kleinsten, wie es scheint, das Moschusthier, und die Hausmaus hat wiederum grössere Blutkörperchen als das Pferd und das Rind.

Die volummetrische Bestimmung des Eisens im Blute geschieht nach *J. Pelouze* in folgender Weise:

Man trocknet in einer Platinschale von ungefähr 0,25 Liter Inhalt 100—130 Gm. Blut bei sehr mässiger Wärme ein und erhitzt dann den getrockneten Rückstand während 2 Stunden bei dunkler Rothgluth. Die kohlehaltige Asche wird nun mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die Flüssigkeit mittelst einer Pipette auf ein kleines Filter gebracht und in eine Literflasche filtrirt. Der Rückstand wird abermals einige Minuten geglüht, wieder ausgezogen und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis alle Kohle verbrannt ist. Zuletzt wird das getrocknete Filter in derselben Platinschale verbrannt und die Asche ebenso mit verdünnter Salzsäure behandelt. Zu allen diesen Auszügen werden in Summa 100—150 Gm. Wasser und 10 Gm. Salzsäure nöthig sein. Die klare gelbe Eisenchloridlösung wird bis auf 0,5 Liter verdünnt, mit ungefähr 1 Gm. aufgelöstem schwefligsauren Natron versetzt und während 3—4 Minuten im Sieden erhalten. Dabei geht alle überschüssige schweflige Säure weg und das Eisen ist nun als Chlorür vorhanden. Die erkaltete Lösung ergänzt man nun auf 1 Liter und bestimmt darin das Eisen mit übermangansaurem Kali. Das zu den Versuchen bestimmte Blut liess der Verf. direct aus einer Vene in weithalsigen, tarirten Gläsern sammeln und verwandte zu einer Bestimmung immer den ganzen Inhalt eines Glases, so dass also Serum und Blutkuchen gleichzeitig verarbeitet wurden. Im Blute der Säugethiere fand *Pelouze* 5—6 pro Mille, im Blute der Vögel 3—4 pro Mille Eisen.

Blutflecke und Flecke ähnlicher und anderer Art. Verdächtige Flecke. Spermaflecke. Wem der Auftrag wird, in criminalistischen Fällen die Art eines Fleckes chemisch und optisch zu bestimmen, ohne in dieser Art Untersuchung geübt zu sein, verabsäume es nicht, mit eigens auf verschiedenen Stoffen gemachten Flecken nach verschiedenen Seiten hin zu experimentiren, um Sicherheit in der Beurtheilung zu erlangen.

Die häufigsten Flecke von forensischer Bedeutung sind Blutflecke und Spermaflecke, oft beide Arten Flecke auf- und nebeneinander. Da es nun aber Flecke giebt, welche weder von Blut noch Sperma herrühren, aber äussere Aehnlichkeit damit haben, so hüte man sich mit aller Sorgfalt vor Irrthum. Bleibende Flecke erzeugende Substanzen sind im gewöhnlichen Leben: die verschiedenen Speisen, Saucen, Pflaumenmuss, Fruchtsäfte, Kitte, Siegellack, Eisenrost, rothe Tinten, Wasserfarben, Oelfarben, Harn, Faecalmassen, Floh- und Wanzendejecte, Tabakssauce, Düngerjauche, Menstrualblut, Blut in Folge Nasenblutens, Haemorrohoidalblutungen.

Bei Besichtigung und Aufsuchung verdächtiger Flecke an und in Kleidungsstücken ist die äussere Fläche auf Ueberzeug und Futter und etwa zwischen beiden befindliche Einlagen, wie Watte, grobe Leinwand, zu mustern, dabei auch die Loupe zur Hand zu nehmen, besonders bei dunkelfarbigen Zeugen. Es kann der Blutfleck z. B. äusserlich wegge-

waschen sein, während das etwa eingedrungene Blut nach der inneren Zeugseite oder in der Wattirung einen Fleck zurückgelassen haben kann. Die Musterung ist bei Tageslicht und bei hellem Lampenlicht vorzunehmen. Der verdächtige Fleck oder einige derselben werden ausgeschnitten und in einem zu verstopfenden Glase gesammelt.

Bei der Besichtigung der Flecke auf metallenen Gegenständen, Waffen, Messern, Sensen etc. ist nicht nur das Metall, sondern auch der Griff, die Handhabe, das Aeussere und Innere der etwa dazu gehörigen Scheiden, daran befindliche Ritzen, Fugen etc. zu mustern, auch auf Stellen zu achten, welche absichtlich berieben oder abgeschabt sind. Bei Hämmern, Beilen, Aexten erfordert die Fuge am Stieleinsatze eine besondere Beachtung.

Flecke auf hölzernem Hausgeräth, auf Möbeln, auf Stubendielen, an Thüren, Wagenleitern etc. werden am Tageslichte und mit Lampenlicht aufgesucht und wenn mehrere gefunden sind, einige derselben ausgeschnitten oder mittelst eines scharfen Stemmeisens abgestossen und wie vorhin angegeben gesammelt.

Flecke auf und in dem Erdboden, im Sand etc. sammelt man sorgsam sammt der Erde und giebt diese in ein zu verstopfendes Glas- oder Porzellangefäss. Flecke auf Backsteinen müssen mit einem Stahlmeissel ausgeschlagen und gesammelt werden. Solche Fleckttheile sollten nie in Papier oder Zeug eingewickelt in die Hände des Chemikers kommen, sondern möglichst so, dass sie sicher äusseren Einflüssen entzogen sind.

Flecke im Schnee sammelt man mit dem Schnee mit Hilfe eines reinen silbernen oder blechernen Löffels in einem gut zu verstopfenden Glase.

Man registrire genau den Befund der verdächtigen Flecke in Betreff des Ortes und des Gegenstandes, wo und worauf sie angetroffen wurden, ihrer Anzahl, gegenseitigen (sporadischer, reihen- oder strichartiger, oder spritzartiger etc.) Ordnung oder Vertheilung, ihrer Form, Gestalt, Grösse, Breite, Länge, ihrer Farbe und des sonstigen Aussehens (ob sie frisch, alt, verwischt, durch Druck ausgebreitet, der Abdruck von Hand oder Fingern sind, ob sie mit Staub, Erde, Asche, Sand, Stroh etc. bedeckt waren, ob sie eine Behandlung mit Wasser, Lauge etc. erfahren haben oder erfahren zu haben scheinen). Es ist zu beachten, wie tief der Fleck in das Zeug, Holz, die Erde, Tennenboden, die Backsteine angetroffen wurden. Bei Kleidungsstücken ist zu erforschen, ob die fleckende Substanz von der Aussen- nach der Innenseite oder umgekehrt eingedrungen ist, auf welcher Seite der Fleck der grössere ist, dann auch die Art des Zeuges und dessen Färbung, die Umgebung des Fleckes nach Farbe, Glanz, sonst anhaftendem Schmutz etc. sorgsam zu mustern.

Sind die verdächtigen Flecke auf verschiedenen Gegenständen vorhanden, so ist die Sammlung und abgesonderte Aufbewahrung eines oder mehrerer Flecke jedes einzelnen Gegenstandes und auch die specielle Untersuchung der betreffenden Flecke nothwendig. Von manchen Flecken, welche sich nur in einem Exemplare vorfinden, wird eine Umrisszeichnung zu machen nothwendig sein.

Der Ort, an welchem Gegenstände mit verdächtigen Flecken aufgefunden werden, ist in Bezug auf die Menschen nach Geschlecht und Alter und

die Thiere, welche sich an demselben vorher aufgehalten haben oder zur Zeit aufhalten, auch in Bezug auf die Beschäftigungen und Arbeiten, welche an dem Orte stattfanden und stattfinden, zu beschreiben.

Blutflecke. Diese können in Folge sehr verschiedener Umstände enstehen, z. B. durch Nasenbluten, Schnittwunden, Blutgeschwüren, Bluthusten, Bluterbrechen, Lungenblutungen, Scorbut, Haemorrhoidal- und Menstrualblutungen, Uterinblutungen, überhaupt durch Haemorrhophilien (Bluter-Krankheiten), bei Niederkunft der Frauen, violentem Stuprum, Mord, Todschlag, Schlachten von Vieh und Geflügel. Ein Blutfleck ist nicht nothwendig immer ein verdächtiges und criminalistisch wichtiges Object und müssen über seine Entstehungsursachen alle nur möglichen Nachforschungen angestellt werden.

Der Fleck durch Blut entstanden charakterisirt sich durch seine Farbe, welche je nach der Dicke der Blutschicht, dem Maass der Austrocknung und dem Alter, vom hellen Roth durch Carmoisinroth in dunkele braun- und schwarzrothe Nuancirungen übergeht. Dicke Blutflecke im Sonnenlicht erscheinen dunkelgranatroth. Alte trockne Blutflecke auf harten Gegenständen zeigen gewöhnlich viele oder mehrere gradlinige, und recht oder nur schwach schiefwinkelig sich durchschneidende, oft mehr oder weniger unter einander parallele, bald mit bald ohne Augenbewaffnung erkennbare Risse, und dickere eingetrocknete Blutschichten zeigen keinen muscheligen oder bogenförmigen, sondern meist einen jenen Rissen entsprechenden zackigen Bruch. Etwas dicke Blutschichten auf Zeug eingetrocknet, welches vor dem Trocknen des Blutes zusammengelegt und gedrückt wurde, weisen nicht immer die gradlinigen Sprünge auf, auch trifft man hier auf bogige und weniger scharfeckige Sprünge und Risse. Auf harten oder polirten Gegenständen eingetrocknete Blutschichten und Flecke zeigen, wofern sie nicht zu alt oder abgerieben sind, eine mehr oder weniger glatte bis glänzende Oberfläche und splittern, mit einem metallenen Stabe gestossen oder beim Kratzen mit einer Messerklinge, in Plättchen und Splittern, welche dabei bis zu 5—10 Ctm. Entfernung springen, ab. Beim Abkratzen und Sammeln solcher dünnen, trocknen Blutschichten muss man um diese ein bogengrosses Stück reines glattes Papier legen, um die Trümmer des Flecks darauf zu sammeln.

Diese Charakteristik des Blutflecks ist natürlich hinfällig, wenn auf diesen Nässe, Schnee, Staub, Licht, Schmutz etc. eingewirkt haben. Ist der Fleck auf einem Gewebe, so schneidet man den befleckten Theil mit der Scheere aus; befindet er sich auf rohem Holze, so schneidet man der Fleck sammt einer dünnen, unterliegenden Holzschicht mit einem scharfen Meissel oder einem Messer ab; auf polirtem Holze, Metall, hartem Stein genügt ein vorsichtiges Abkratzen mit einem Messer oder Abstossen mit einem Meissel. Es ist selbstverständlich, dass ein Blutfleck auf einem Stück Zeug, welcher mit einer Fettlage bedeckt wäre, was häufig vorkommt, mit etwas Aether vorher abgespült werden muss.

Bevor zur Bestimmung geschritten wird, ob der Fleck oder die trockne oder feuchte Substanz, welche einem Gegenstande anklebte, in der That

Blut ist, ist die Herstellung eines für die mikroskopische und eines für die chemische Untersuchung geeigneten Objects zu sorgen. Da der Blutfarbstoff mit Eisenoxyd und Thonerde in Wasser unlösliche Verbindungen einzugehen pflegt, ist der mit Erde, Lehm, Sand gemischte Blutfleck mit einer $^1/_2$proc. Kalilauge oder $^1/_2$proc. Aetzammonflüssigkeit zu maceriren. Kann die Substanz leicht und in Massen bis mindestens zu 0,005 Gm. gesammelt werden, so ist auch das nöthige Object zur Hand; wo jedoch die verdächtige blutähnliche Substanz von porösen, fasrigen und erdigen Stoffen aufgesogen ist, muss sie mit möglichst wenigem Wasser oder einem Gemisch aus 5 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist höchstens eine halbe Stunde macerirt und durch Decanthation oder durch Coliren durch Gaze gleichsam in Lösung gesammelt werden. Da die Blutkörperchen ein spec. Gew. von 1,088 haben, so werden sie sich in diesen Colaturen meist wohl als Bodensatz ansammeln. Einige Tropfen der Colatur oder der bodensatzhaltigen Schicht vertheilt man behufs optischer Bestimmung der morphologischen Blutbestandtheile auf zwei bis drei Objectgläser, um auf dem einen die Flüssigkeit eintrocknen zu lassen, auf dem anderen mit einem Deckgläschen zu decken und auf dem dritten nach Zusatz eines halben oder ganzen Tropfens Glycerin nach theilweiser freiwilliger Abdunstung ebenfalls mit einem Deckgläschen zu decken.

Von der durch Abschaben oder Absplittern gesammelten Substanz giebt man dagegen ein circa mohnsamen-grosses Körnchen auf ein Objectglas und bedeckt es mit einem Tropfen Wasser oder besser mit einem Tropfen eines Gemisches von 10 Th. Wasser und 1 Th. reinem Glycerin und beobachtet die Zeit, in welcher sich das Körnchen mit einer gefärbten Zone umgiebt. Man kann annehmen, dass die Entstehung der Zone um so langsamer vor sich geht, je älter der Blutfleck ist. Nach Bildung einer circa 1,0 Millimeter breiten Zone, welche innerhalb einer halben Stunde geschehen sein kann, legt man ein Deckgläschen auf, dasselbe zunächst nur sehr sanft, nach weiteren 10 Minuten etwas stärker aufdrückend, und bringt das Object unter das Mikroskop, um es zuerst bei 100, dann bei circa 200, zuletzt bei 400 bis 500maliger Vergrösserung zu mustern.

Hat man eine reichliche Menge des Stoffes, welcher den vermeintlichen Blutfleck erzeugte, so giebt man circa eine senfkorn- oder linsengrosse Menge in einen Reagircylinder und übergiesst mit 3—4 CC. destillirtem Wasser. Unter sanftem Schütteln des Cylinders färbt sich das Wasser und erzeugt dann bei sanftem Schütteln leicht einen grossblasigen Schaum. Dieser Schaum (Spumescenz) tritt ebenso leicht ein, wenn man ein Stückchen blutbeflecktes Zeug mit Wasser macerirt und dann sanft schüttelt, sogar auch dann, wenn man den Tropfen Blutflüssigkeit auf dem Objectglase durch wiederholtes Heben und Niederdrücken des Deckgläschens in Bewegung setzt. Die Blutflüssigkeit zeigt ferner Dichroismus, d. h. sie erscheint im durchfallenden Lichte (in einem Reagircylinder betrachtet) gelbroth, roth bis burgunderroth, im reflectirten Lichte grünlich bis grün.

Von dieser Blutflüssigkeit giebt man, wenn sie wenig gefärbt ist, einen Tropfen auf ein Objectglas, breitet diesen etwas aus und lässt ihn an einem

lauwarmen Orte oder besser kalt über Schwefelsäure abdunsten, giebt auf dieselbe Stelle einen zweiten Tropfen der Flüssigkeit, bedeckt mit dem Deckglase und prüft unter dem Mikroskop. Hier beobachtet man äusserst kleine, nicht messbare, punktförmige Partikel (Molicularkörnchen), ferner unregelmässig gestaltete, oder faserig zertheilte, kleinere oder grössere Massen, aus Fibrin bestehend, dann rothe Blutkörperchen, gewöhnlich wie aufgezählte Geldstücke geordnet, oft auch wie in Geldrollen die Geldstücke an einander gereiht, und endlich in geringerer Zahl vertretene, etwas grössere, zart granulirte, mehr kugelförmige, farblose Körperchen mit scharfen Contouren, die weissen Blutkörperchen. Ist unter dem Deckgläschen noch eine unbedeutende Blutmenge, welche halb aufgeweicht und nicht genügend zertheilt ist, so erscheint diese wie ein Maschwerk, in dessen Maschen rothe und wenige weisse Blutkörperchen lagern (s. Fig. 67, S. 444); auf 1000 rothe Blutkörperchen zählt man jedoch nur 3—4 weisse.

Die Diagnose einer Substanz als Blut oder eines Blutflecks erfordert einige der folgenden physikalischen, chemischen und optischen Prüfungen.

1) Erkennung der rothen, wenn möglich auch der weissen Blutkörperchen.

2) Darstellung der *Teichmann*'schen oder Haemin-Krystalle. (Vergl. S. 442.)

3) Spumescenz und Dichroismus der wässrigen Blutflüssigkeit oder des wässrigen Blutauszuges, wie vorhin (S. 449) angegeben ist.

4) Man erhitzt einige CC. der wässrigen Blutflüssigkeit bis zum Aufkochen. Es wird die Flüssigkeit hierbei opalisirend, scheidet trübe Wölkchen aus, welche sich unter theilweiser Entfärbung der Flüssigkeit zu röthlich gefärbten Flocken verdichten, die sich in der Ruhe als ein weisslicher oder schmutziggrauer Bodensatz absondern und aus coagulirtem, Haemoglobin einschliessendem Albumin bestehen. Aetzalkalilösung löst beim Erwärmen diesen Bodensatz und diese Lösung zeigt Dichroismus, indem sie bei durchfallendem Lichte grünlich, bei reflectirtem röthlich erscheint. Uebergiesst man jenen Bodensatz mit *Millon*'schem Reagens, so färbt er sich roth.

5) Man setzt einige Tropfen der wässrigen Blutflüssigkeit auf einer Glastafel neben einige Tropfen 25proc. Salpetersäure und wendet die Glastafel so, dass beide Flüssigkeiten langsam gegeneinanderfliessend sich berühren. Im Moment der gegenseitigen Berührung findet an der betreffenden Stelle eine chamoisfarbene oder röthliche bis rothe Trübung statt, welche durch weiteren Zutritt von Salpetersäure gewöhnlich wieder verschwindet. Lässt man die Reaction in einem Reagircylinder mit der Modification vor sich gehen, dass die Blutflüssigkeit gegen die Salpetersäure im Ueberschuss ist, so findet zunächst jene Trübung und dann eine Ausscheidung von Flocken statt, welche beim Erhitzen der Flüssigkeit sich zu Boden senken. Nach Decanthation des Flüssigen übergiesst man den Niederschlag mit Natroncarbonatlösung und erhitzt bis zum Aufkochen. Es erfolgt keine Lösung des Niederschlages und auch keine Färbung der alkalischen Flüssigkeit.

6) Die Blutflüssigkeit wird durch Gerbsäure- und auch durch Pikrinsäurelösung getrübt oder gefällt.

7) Die rothe Farbe der Blutflüssigkeit wird durch Aetzammon nicht wesentlich verändert, durch wenig verdünnte Essigsäure dagegen wird die Farbe etwas blasser. - Vegetabilische rothe Farben werden durch Ammon in Blau oder Violett verändert.

8) Giebt man zu 1 Volum conc. Schwefelsäure in einem Reagircylinder. $1\frac{1}{2}$—2 Volum der Blutflüssigkeit, sodass diese auf der Schwefelsäure schwimmt, so trübt sie sich weisslich-ziegelroth. Die Trübung geht dann zu Flocken zusammen und beim Mischen mit der Schwefelsäure findet völlige Lösung zu einer klaren, mehr oder weniger rothbraunen Flüssigkeit statt.

9) Wird die Blutlösung mit circa einem gleichen Volum Chlorwasser gemischt, so erfolgt zuert eine grünliche Färbung, alsdann Entfärbung und und die Absonderung weisslicher Flocken. Das hierauf bewirkte Filtrat auf ein geringes Volum eingeengt und auf einer Porzellanfläche mit Rhodankalium gemischt giebt durch eine mehr oder weniger intensive blutrothe Färbung die Gegenwart von Eisen zu erkennen.

10) Die Blutflüssigkeit mit Kalicarbonat versetzt, eingedampft, dann mit etwas trocknem Kalicarbonat versetzt und geschmolzen bildet Ferrocyankalium. Die Lösung der Schmelze mit wenig Eisenchlorid und dann mit einem Ueberschuss Salzsäure gemischt giebt daher einen grünlichblauen oder blauen Niederschlag.

Von diesen Prüfungsmomenten sind die zwei ersten oder eine derselben für die Diagnose entscheidend, die anderen haben einen secundären Werth und bezwecken meist nur den Nachweis des Blutalbumins, sie dienen aber zur Bestätigung der Resultate aus den ersten beiden Momenten, besonders dann, wenn die untersuchte Substanz nicht alle Eigenthümlichkeiten des Blutes mit Sicherheit erkennen lässt. Die Reactionen 4, 5, 6, 8 und 9 sind dann nur von Werth, wenn der Fleck auf Stoffen sich vorfindet, welche pflanzlicher Natur sind oder wenn dem Flecke nicht albuminöse Schleime und epitheliale Substanzen anhängen.

Hat der Fleck bereits eine Trocknung in der Wärme oder eine Behandlung mit heissem Wasser erfahren, so sind auch die Albuminate im coagulirten Zustande vorhanden und der Fleck giebt an kaltes Wasser nichts oder kaum etwas ab. In diesem Falle macerirt man ihn mit stark verdünnter ($1\frac{1}{2}$proc.) Kalilauge, ist der Fleck auf Wollen- oder Seidenzeug, Pelzwerk, mit 1—$1\frac{1}{2}$proc. Aetzammon. Diese alkalischen Flüssigkeiten lösen das Albumin, welches nach Uebersättigung mit Salpeter- oder Salzsäure abgeschieden den Blutfarbstoff einschliesst. Behandelt man die aus der alkalischen Lösung durch Säure abgeschiedenen Flocken mit Salzsäure und dampft die saure Flüssigkeit bei gelinder Wärme ein, so erhält man einen Rückstand, welcher mit Rhodankalium die bekannte Eisenreaction giebt.

Der Nachweis des Stickstoffs in einer für Blut gehaltenen Sub-

stanz ist von keinem anderen Werth für die Expertise, als dass damit überhaupt nur die Gegenwart von Albuminat oder irgend einer anderen stickstoffhaltigen Substanz erkannt wird. Man dampft die fragliche Substanz mit einer concentrirten Lösung reinen Kalicarbonats zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand in einem Probircylinder bis zum Schmelzen. Die Schmelze erhitzt man nach dem Erkalten mit Wasser und etwas Eisenfeile, filtrirt nach einstündiger Digestion, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, versetzt mit verdünnter Eisenchloridlösung und stellt bei Seite. Es tritt früher oder später eine bläuliche Färbung oder ein blauer Niederschlag ein. Ebensowenig Sicherheit in der Diagnose eines Blutfleckes bieten die Resultate aus folgenden zwei Verfahren: — 1) Man digerirt den Fleck oder das Stück befleckten Zeuges mit 90proc. Weingeist, welcher auf 20 CC. mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht ist. Der Blutfleck verschwindet allmälig und die Flüssigkeit färbt sich mehr oder weniger roth. Verdampft man den weingeistigen Auszug zur Trockne und äschert ihn ein, so erhält man eine eisenoxydhaltige Asche, welche in Salzsäure gelöst mit Rhodankalium die bekannte blutrothe Eisenreaction giebt. Da das Zeug eine eisenhaltige Farbe enthalten oder mit eisenhaltigem Wasser behandelt sein kann, so muss dieses Verfahren mit einem anderen Stück desselben Zeuges, welches nicht befleckt ist, wiederholt werden. — 2) Man digerirt das Stück Zeug mit dem Fleck mit einer circa 1,5proc. Aetzkalilauge, concentrirt die decanthirte Flüssigkeit durch Abdampfen auf ein geringeres Volum und prüft den Dichroismus dieser Flüssigkeit wie oben S. 450 sub 4. Die hier folgende Reaction auf Blut giebt in manchen zweifelhaften Fällen beachtenswerthe Resultate.

Van Deen'sche Reaction auf Blut. Nach *van Deen* kann der Blutfleck noch so alt und mit anderen Stoffen vermischt sein, immer lässt er sich mittelst Guajaktinctur und eines ozonisirten Körpers, wie z. B. mit Ozon beladenen Terpentinöls, erkennen. Der Blutfleck färbt sich damit blau. Das Verfahren der Prüfung besteht darin, das mit Wasser bis fast zur Farblosigkeit verdünnte Blut mit einigen Tropfen der Guajaktinctur und dem ozonisirten Terpentinöl zu mischen. Die Probe soll auch mit zwei Jahre altem, mit Essigsäure oder Weingeist conservirtem Blute gelingen, das in Fäulniss übergegangene Blut sogar eine noch bessere Reaction geben als frisches. *Liman* hat die *van Deen*'sche Reaction näher geprüft und darüber festgestellt, dass das ozonisirte Terpentinöl von der Beschaffenheit sein müsse, verdünnte Indigolösung vollständig zu entfärben, und auch die Guajaktinctur müsse frisch und aus der Mitte der Stücke des Guajakharzes entnommenem Harz bereitet sein. *Liman* fand, dass Blut bei 6000facher Verdünnung das Guajakharz auf Zusatz des ozonhaltigen Terpentinöls bläue, dass aber Albumin, Schleim, Harn, Galle, Koth, Kirschsaft diese Reaction nicht hervorbringen; es sei aber die Reaction nur zu Controlversuchen brauchbar, weil es auch andere Substanzen giebt, welche mit der Guajaktinctur und dem ozonisirten Terpentinöl ähnliche Farbenreactionen hervorbringen, wie frischer Kleber, Käsestoff der Milch, frische Wurzeln, Pflanzenleim, Arab. Gummi, gegerbtes Schafleder, auch

Filtrirpapier, ferner milchsaures, essigsaures, citronensaures Eisenoxyd und Eisenchlorid, Rostflecken, Eisenflecken in der Wäsche. Blutflecke lassen sich jedoch von Eisenflecken unterscheiden, weil letztere durch Kochen in verdünnter Salzsäure gelöst, aber mehrere Tage alte Blutflecke dadurch kaum merkbar verändert würden. Befeuchtet man einen Eisenfleck mit Salzsäure, so erzeugt derselbe mit einem Tropfen Blutlaugensalzlösung eine blaue Reaction, während der Blutfleck sich auf diese Weise behandelt nicht verändert. Im Ganzen findet *Liman* die *van Deen*'sche Reaction brauchbar, insofern sie sicher da beobachtet werden kann, wo Blut ist. Ein Stück Leinwand, um ein Beispiel aus den Versuchen *Liman*'s anzuführen, wurde mit Blut getränkt und mit heissem Wasser (in einem anderen Versuche mit Seife) bis zur Farblosigkeit gewaschen und getrocknet. Ein Stückchen von dieser Leinwand gab, mit den beiden Reagentien betupft, eine intensiv himmelblaue Färbung.

Die *van Deen*'sche Probe ist also in den Fällen anwendbar, wo die Darstellung von Haeminkrystallen, eine mikroskopische Diagnose überhaupt, nicht mehr möglich ist. *Liman* stellt aus seinen Versuchen für die forensische Praxis den Schluss auf:

1) dass wenn die Reaction mit Guajaktinctur und ozonisirtem Terpentinöl ohne Resultat bleibt, man aussprechen könne, dass der fragliche Fleck nicht ein Blutfleck sei;

2) dass ein positives Resultat nicht das Recht einschliesse zu behaupten, dass der fragliche Fleck ein Blutfleck gewesen sei. Die Wahrscheinlichkeit sei indessen vorhanden, wenn a) der Fleck seinem äusseren Anscheine nach sich als ein, wenn auch verwaschener, Blutfleck erkennen lasse, b) wenn der Stoff selbst, auf welchem sich der Blutfleck befindet, oder wenigstens ein wässriger Auszug desselben die Reaction nicht ergiebt, während ein wässriger Auszug des fraglichen Flecks die Farbenreaction zeigt, c) wenn der Fleck selbst sich nicht als von einer Eisenverbindung herrührend ergiebt.

Die spectral-analytische Untersuchung gewährt nur dann viel Sicherheit in der Erkennung der Blutflecke oder des Blutes, wenn dieses nicht zu alt ist und auch soviel davon als Material vorliegt, dass die spectroskopische Untersuchung auch vorgenommen werden kann. Man stellt mittelst Maceration mit Wasser aus dem Fleck eine möglichst concentrirte, wenigstens sichtbar gefärbte Blutlösung und giesst sie, wenn nöthig, durch locker gewebte Leinwand. Zeigt die Blutlösung etwa eine saure Reaction, so hebt man diese durch vorsichtigen Zusatz von Aetzammon. Die Blutlösung giebt man entweder in ein sogenanntes Haematinometer, ein enges gläsernes Gefäss mit breiter paralleler Wandung, oder auch in ein flaches parallel-wandiges Flacongläschen, stellt sie nach Herrichtung der geeigneten Beleuchtung vor die Spalte des Spectroskops und betrachtet in diesem das Spectrum und die darüber befindliche Skala. Ist die Flüssigkeit in der That eine Blutlösung, so gelangen im Spectrum (in der grünen Zone) zwischen den *Frauenhofer*'schen Linien *D* und *E* zwei Absorptionsstreifen als charakteristische Merkmale des Haemoglobin-

Spectrums zur Beobachtung. Der schmälere Streifen liegt nach der Linie D, der breitere nach der Linie E zu. Die Breite dieser Absorptionsstreifen nimmt natürlich zu oder ab je nach dem Gehalt der Flüssigkeit an Blutsubstanz und nach der Dicke der Flüssigkeitsschicht, sodass z. B. bei sehr verdünnter und dünnschichtiger Flüssigkeit der gegenseitige Abstand beider Streifen ein grösserer und diese also auch schmäler sein werden. Mit der Verdünnung der Blutlösung nimmt auch der breitere Streifen an Deutlichkeit bis endlich zum Verschwinden ab, während der nach D liegende Absorptionsstreifen unverändert deutlich sichtbar bleibt. (Vergl. Fig. 64, Seite 442.)

Versetzt man die Blutflüssigkeit mit Essigsäure in genügender Menge und betrachtet sie im Spectroskop, so sind die vorerwähnten beiden Absorptionsstreifen verschwunden und es findet sich dafür ein breiter Absorptionsstreifen in der Nähe der *Frauenhofer*'schen Linie C, welcher Streifen das Haeminspectrum charakterisirt

Gorup-Besanez giebt in seiner Anleitung zur zoochemischen Analyse folgende Anweisung zur Ausführung der spectroskopischen Untersuchung des Blutes: Man digerirt den fraglichen Fleck oder die abgeschabte Masse mit Wasser, welchem man einige Tropfen Aetzammonflüssigkeit zugesetzt hat, und bringt die erhaltene, wenn nöthig filtrirte Lösung in das Haematinometer. Sollten sich die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen im Haemoglobin-Spectrum nicht deutlich wahrnehmen lassen, so soll man die Prüfung mit einer noch dickeren Flüssigkeitsschicht vornehmen und zwar die in einen weiten Probircylinder oder einen planparallelwandigen Flacon eingefüllte Flüssigkeit vor den Spalt des Spectralapparates bringen. Im Falle die Absorptionsstreifen des Haemoglobin-Spectrums nicht zur Beobachtung gebracht werden können, soll man den Nachweis des Haematins versuchen und zu diesem Zwecke die ammoniakalische Flüssigkeit mit Eisessig sauer machen und in einem Stöpselglase mit einem gleichen Volum Aether wiederholt und tüchtig durchschütteln. Sollte sich der Aether nicht gut abscheiden, so setzt man tropfenweise noch Eisessig hinzu, bis der etwa entstandene Niederschlag sich entweder zu setzen beginnt oder auch auflöst. Der bei Gegenwart von Blut bräunlichroth gefärbte Aether wird abgehoben, in das Haematinometer oder ein planparallelwandiges Gefäss gegeben und im Spectralapparat beobachtet. Wenn die Blutflüssigkeit nicht allzusehr verdünnt ist, so kommt alsdann der für Haematin in saurer Lösung charakteristische Absorptionsstreifen zum Vorschein.

Ursprung des Blutflecks. Die Frage „welchen Ursprunges ist das Blut, welches den Blutfleck verursachte" wird nur in wenigen und seltenen Fällen zu beantworten sein. Ist der Blutfleck oder die Blutsubstanz noch in der Verfassung, dass die Blutkörperchen in unveränderter Gestalt unter dem Mikroskop gemustert werden können, so lässt sich wenigstens das Blut der Säugethiere, Vögel, Fische und Amphibien (vergl. S. 438) von einander unterscheiden. Die Bestimmung und Unterscheidung des Blutes der verschiedenen Säugethiere (Hausthiere) und der Menschen bleibt stets eine sehr schwierige, obgleich die Grössenver-

hältnisse der Blutkörperchen einen ungefähren Anhalt geben. Diese Grössen zu bestimmen ist eben eine sehr schwierige Arbeit, welche auch völlig richtige Mikrometer erfordert, die eine immer noch seltene Waare sind. Andererseits sind die Unterschiede der mittleren Grössen der Blutkörperchen vieler Säugethiere so unbedeutend, dass sie sich selten mit den besten Messinstrumenten erkennen lassen. Es ist für diese Fälle der Blutuntersuchung nur der Rath zu geben, sich eine Collection Objecte von Blutkörperchen der verschiedenen Thiere zur Hand zu halten, um solche zu einer vergleichenden Untersuchung zu benutzen.

Flecke, welche ihren Ursprung dem Menstrualblut oder einem Stuprum verdanken, lassen sich oft mit aller Sicherheit erkennen. Diese Blutflecke enthalten oft Beimischungen verschiedener Art, wie z. B. in erster Linie Epithelialzellen, Faecalsubstanz, Schleim (Vaginalschleim), Eiter, Epidermisrudimente, Haare, Schweiss, Harnbestandtheil, Staub, Detritus der Kleidungsstoffe. Menstrualblutflecke können sowohl auf dem hinteren wie vorderen Theile, immer aber auf der unteren Hälfte der Leibwäsche vorhanden sein.

Das Menstrualblut ist nicht immer von gleicher Beschaffenheit, bald ist es dünner, bald dicker (fibrinreicher), bald wässrig, bald wenig, bald mehr Blutkörperchen enthaltend, nicht selten mit albuminösem Schleim gemischt. Mitunter bietet es die morphologischen Bestandtheile in einer Zerstörung, dass jede Erkennung derselben durch das Mikroskop unmöglich gemacht ist, jedoch fehlen darin selten die charakteristischen Pflasterepithelien mit ihren deutlichen Kernen, welche sich auch im eingetrockneten Blute sehr gut und lange Zeit conserviren. Diese Pflasterepithelialzellen fehlen auch im Blute in Folge Stuprums und violenter Defloration, sowie in Flecken von Uterinblutungen nicht. Ob sie in dem Blute haemorrhoidalen Ursprungs immer vorkommen, scheint noch nicht durch Untersuchungen festgestellt zu sein. In den letzteren Fällen ist die Zahl der Pflasterepithelialzellen oft eine nur geringe und muss man bei der mikroskopischen Untersuchung wiederholt und andauernd Objecte aus einem Fleck mustern, um sie aufzufinden.

Fig. 68.



a Schleimkörperchen, *b* Sarcinie, (Merismopedia ventriculi), *c* Eiterzellen, *d* solche nach Einwirkung von Essigsäure, *e* die freien in der Theilung begriffenen Kerne derselben, *f* Pflasterepithelium. 300—350fache Vergr.

Blut aus der Nasenhöhle ist ebenfalls nicht frei von Pflasterepithelien, und ist es noch nicht eingetrocknet, so finden sich auch wohl Flimmerepithelien darin vor, welche *Friedberg* nach Verdünnung des Blutes mit Kochsalzlösung noch an der Bewegung ihrer Cilien bestimmen konnte. Auch in dem Blute aus Kehlkopf oder Luftröhre finden sich Flimmerepithelien und Pflasterepithelien, unter Umständen auch wohl zähe Fasern und Eiterkörperchen. Das Blut aus der Mundhöhle ist nicht frei von Pflasterepithelien, ebenso das Blut

aus Magen und Darmkanal; in letzterem findet sich gewöhnlich auch die Magensarcinie, eine Alge, welche aus in tafelförmigen Gruppen verbundenen Zellen besteht und sich in je 4 in einem Quadrate stehende Zellen zu zertheilen pflegt. — In dem Blute aus dem Mastdarm oder dem mit Faecalmassen entleertem Blute finden sich zugleich die in den Excrementen vorkommenden und unter dem Mikroskop leicht zu bestimmenden Substanzen.

Finden sich in einem Blutfleck Härchen, Haare, federähnliche Gebilde, so sind dieselben der besonderen Beachtung werth, da sie in vielen Fällen auf den Ursprung des Blutes hindeuten. Fände sich z. B. in dem Blute ein Ziegen- oder Rinderhaar, oder Rudimente eines solchen,. so lässt sich zunächst die Wahrscheinlichkeit, das Blut komme von einer Ziege oder einem Rinde, annehmen.

In den Blutflecken in Folge gewaltsamen Stuprums können Spermatozoën (Spermatozoïden) gegenwärtig sein, und finden sich letztere charakteristische Gebilde des männlichen Spermas nicht darin, so finden sich sicher neben den Blutflecken Spermaflecke. Die Abwesenheit der Spermotozoën im Blute oder der Spermaflecke zeugen gegen die Angabe, dass etwaige Menstrualblutflecke die Folge eines Stuprums seien.

Floh- und Wanzenflecke. Flecke dieser Art sind bekannt und lassen sich leicht erkennen. Die Form dieser Flecke ist gewöhnlich eine rundliche, ein Wanzenfleck kaum von der Grösse einer Linse, und die blutähnliche Substanz von dem Zeuge vollständig aufgesogen. Letztere enthält keine Blutkörperchen, obgleich die Lösung in Wasser eine rothe Farbe hat und Substanzen enthält, welche sich gegen die gebräuchlichen Reagentien im Ganzen wie Blut verhalten. Flecke, welche durch Zerdrücken von Flöhen und Wanzen entstanden sind, sollen Blutkörperchen enthalten.

C. Schmidt hat folgende Beobachtungen über Blut-, Floh- und Wanzenflecke zusammengestellt:

a) Physikalische Charaktere.

Blutfleck. Rothbraun, rund, bei Kerzenlicht intensiv durchschimmernd. Rund begrenzt, nicht erhaben, beim Darüberfahren mit dem Finger rauh, aber nur selten, bei ungewöhnlich raschem Eintrocknen, so dick als bei Flohflecken.

Flohfleck. Braunroth, vielfach verästelt, bei Kerzenlicht mit rothbrauner Farbe durschimmernd, beim Darüberfahren mit dem Finger rauh, in der Mitte dicke, glänzend braune, thurmförmige Erhabenheit.

Wanzenfleck. Braunroth, kreisrund, bei Kerzenlicht mit rothbrauner Farbe durchschimmernd, beim Darüberfahren mit dem Finger glatt, ohne Erhabenheit in der Mitte. Durchmesser 1—4 Millim. Oft folgen mehrere dieser kreisrunden Flecke rosenkranzförmig hintereinander, indem das Thier nach dem Vollsaugen den Hinterleib auf dem Boden schleppt, übrigens auch nüchtern keine Sprünge (?) machen kann.

b) Behandlung mit Wasser.

Blutfleck. Wässrige Lösung bei frischen Flecken carmoisinroth, bei älteren gelbroth bis rothbraun. Das rückständige Leinengewebe erscheint farblos, wird, mit Jodsolution befeuchtet, gelb, während auf der Stelle des Flecks ein intensiv braun gefärbtes Fibringerinnsel zum Vorschein kommt.

Floh- und Wanzenfleck. Wässrige Lösung bräunlich, mit Hinterlassung eines schwach-bräunlichen Flecks auf der Wäsche; die Lösung erfolgt langsamer als bei Blut. Jodlösung färbt das Leinengewebe gleichmässig gelb, ohne Hervortreten intensiv braun gefärbter Fäden von Fibrin. Die Lösung gerinnt nicht oder nur höchst unbedeutend durch Salpetersäure.

c) Mikroskopische Durchschnitte.

Blutflecke zeigen wohlerhaltene, auf circa die Hälfte des ursprünglichen Flächendurchmessers eingeschrumpfte Blutscheiben und deren Segmente nach verschiedenen Richtungen. Farbe, namentlich bei Kerzenlicht, intensiv carmoisinroth.

Floh- und Wanzenflecke erscheinen unter fettem Oele, bei derselben Vergrösserung untersucht, durchaus homogen durchschimmernd, ohne die geringste Spur körperlicher Bestandtheile (histologischer Elemente). Farbe, namentlich bei Kerzenlicht, matt rothbraun.

Blutflecke mit Hirnmasse. Die Hirnmasse hat die Eigenthümlichkeit nur sehr langsam einzutrocknen, so dass sie in Lagen von circa 3 Millim. Dicke noch nach einigen Tagen so weich ist, direct auf ein Objectglas gestrichen und mikroskopisch geprüft zu werden. Concentrirte Essigsäure, Weingeist, Jodlösung, Sublimatlösung fördern die deutlichere Darstellung der primitiven Fasern und Nervenzellen der Hirnsubstanz. Halb eingetrocknete Hirnsubstanz hat eine lederähnliche Beschaffenheit und erfordert eine längere Maceration in Wasser oder eine dünne Natronsulfatlösung.

Flecke, welche Aehnlichkeit mit Blutflecken haben und durch Farben und Pflanzensäfte entstanden sind. Von letzteren Substanzen sind zu erwähnen: Rothe Tinte, Carmin, Saft der Heidelbeeren, Preisselbeeren, Himbeeren, Kirschen, Orlean, Catechu, Kino, Krapp, Fernambuk, Drachenblut, Blauholz, Ratanha, Cochenille etc. Man behandelt den Fleck mit wenig kaltem Wasser und prüft 1—2 Tropfen der Lösung auf einer weissen Porzellanfläche mit einem Tropfen Aetzammon. Die Farbe der Blutlösung wird dadurch nicht verändert, dagegen aber fast alle vorbemerkten vegetabilischen Pigmente (Orlean ausgenommen), indem die einen in Violett, die anderen in Braun oder Schmutzigbraun verändert werden. Drachenblut wird vom Wasser nicht gelöst. Eingetrocknet, erhitzt und eingeäschert entwickeln im Ganzen jene vegetabilischen Pigmente nicht den Geruch nach verbranntem Horn und die Asche ist nicht roth, enthält also kein Eisenoxyd oder doch nur wenige Procente davon. Die *Labarraque*'sche Flüssigkeit (Natronhypochlorit) färbt ferner die Blutlösung dunkelrothbraun, macht aber viele der Pigmente entweder blasser oder entfärbt

sie ganz. In vielen Fällen wird die wässrige Lösung des vermeintlichen Blutflecks sich gegen die Reagentien auf Albumin negativ verhalten.

Stärkemehlkörnchen in Rostflecken auf Wäsche und auch in Flecken aus vegetabilischen und mineralischen Farbstoffen könnten von Jemandem, welcher in mikroskopischen Arbeiten nicht geübt ist, für Blutkörperchen gehalten werden; die violette oder blaue Färbung durch Jodwasser, welche sie annehmen, würde aber jeden Zweifel beseitigen.

Algen von rother Farbe und mikroskopischer Kleinheit, welche vegetirend und auch eingetrocknet Flecke bilden, die den Blutflecken sehr ähnlich sind, giebt es eine ziemliche Menge. Viele derselben bestehen aus runden Zellen, welche einige Aehnlichkeit mit den Blutkörperchen haben; im Allgemeinen sind die Zellen um ein bedeutendes Vielfaches grösser, kugelig oder eckig, viele haben einen deutlichen Kern. Hierher gehören z. B. die rothen Species von *Pleurococcus* und *Chlorococcum* (*Haematococcus*), auch der Schnee und Wasser rothfärbende *Chlamydococcus nivalis s. pluvialis*, ferner *Palmella cruenta* und *Palmella prodigiosa*. Wer nur einige optische Blutanalysen ausgeführt hat, kann durch die Zellen dieser Algen nicht mehr getäuscht werden. Nicht nur die morphologischen Eigenschaften dieser Algen, auch ihr Verhalten gegen die Reagentien auf Blut genügen, jeden Zweifel zu heben.

Rostflecke, Eisenrostflecke, Blutflecke auf Eisen haben sowohl auf Eisen als auch in der Wäsche einigermaassen Aehnlichkeit. Rostflecke sind meist heller an Farbe und matter als Blutflecke, welche dunkler gefärbt und glänzender sind. Der Rostfleck ist ferner in festem Zusammenhange mit der Eisenfläche, der Blutfleck dagegen adhärirt derselben nur oberflächlich und schuppt daher leicht ab, wenn man das Eisen vorsichtig und langsam erwärmt. Enthalten die Flecke auf Eisen oder in der Wäsche oder dem Gewebe in der That Blut, und sind die Flecke alt, so kann wegen der Unlöslichkeit der Haematin-Eisenoxydverbindung der Fall eintreten, dass Wasser daraus keinen Blutfarbstoff löst. Hier muss dann eine Maceration mit einer $1-1^1/_2$proc. Aetzkalilauge oder einer $1^1/_2$proc. Aetzammonflüssigkeit behufs Lösung des Blutfarbstoffs stattfinden. Diese alkalische Lösung ist zur spectroskopischen Untersuchung und zur Darstellung der Haeminkrystalle verwendbar. Ehe jene Behandlung mit alkalisch gemachtem Wasser stattfindet, ist nothwendig die abgeschabte Rostmasse mit Wasser angefeuchtet direct unter das Mikroskop zu bringen und zu durchsuchen, da in öfteren Fällen die morphologischen Elemente des Blutes vorhanden sein werden. Da Eisenrost auch Ammon gebunden hält und in stickstoff- und schleimhaltiger Feuchtigkeit (Nasenschleim, Speichel, Faecalmasse, Harn) entstanden sein kann, so dürften der Geruch der verkohlenden Masse, die Bildung von Cyanmetall beim Glühen mit Kali und endlich Reactionen auf Albumin in dem wässrigen Auszuge noch nicht als Beweise der Gegenwart des Blutes gelten. Der Rostfleck auf Wäsche verschwindet schnell mit Oxalsäure befeuchtet und mit einem blanken

Eisen frottirt, der alte Blutfleck unter gleicher Behandlung kaum oder doch sehr schwierig. Rost auf Eisen wird durch Salzsäure leicht gelöst, eingetrocknetes Blut nicht.

Die Bestimmung des Alters der Blutflecke bewegt sich in weiten Grenzen. Darüber existiren nur von *Pfaff* (*Casper*'s Vierteljahrsschrift Bd. 21, S. 2) folgende Angaben: Frische eingetrocknete Blutflecke erscheinen roth, alte braun. Die rothe Farbe des frischen Blutfleckes verliert schon am zweiten Tage ihre Frische, und macht allmälig einem dunklen Braun Platz, so dass nach mehreren Monaten die Flecke schwarzbraun mit einem Schein ins Gelbliche erscheinen. Nach *Pfaff* zeigt sich die Löslichkeit des Blutfleckes je nach dessen Alter verschieden in Zeit und Art. Als Lösungsmittel diente ihm eine wässrige Arsenigsäurelösung (1 Arsenigsäure und 120 destillirtes Wasser). Sind die Blutflecke ganz frisch, so tritt die Lösung in einigen Minuten ein, sind sie 1—2 Tage alt, so erfolgt die Lösung in einer Viertelstunde, sind sie 3—8 Tage alt, in einer viertel bis halben Stunde, sind sie 2—4 Wochen alt, in 1—2 Stunden, sind sie 4—6 Monate alt, in 3—4 Stunden, sind sie ein Jahr alt und darüber, in 4—8 Stunden. Neben dem Zeitmaasse der Lösung bis zu ihrer Vollendung, ist auch auf die Farbe der Flüssigkeit zu achten, denn ein frischer Blutfleck löst sich mit röthlicher, ein alter mit brauner Farbe und bei einem über 4 Monate alten Blutfleck erweisen sich die Ränder schon schwierig löslich. Eine weitere Reaction zur Abschätzung des Alters eines Blutflecks versuchte *Pfaff* mittelst Chlorwassers. Ein vier Monate alter Blutfleck wird durch Arseniksolution in 3—4 Stunden aus Leinwand so ausgezogen, dass nur ein schwer löslicher Fibrinrückstand zurückbleibt, wobei jedoch die Ränder des Flecks noch deutlich zu erkennen sind. Hierauf wird der Leinwandstreifen aus der Arseniksolution herausgenommen und in Chlorwasser gelegt. Nach Verlauf einer Stunde ist dann der Blutfleck so verblichen, dass die Ränder nicht mehr zu erkennen sind. Ein sechs Monate alter Blutfleck verschwindet nach 4stündiger Maceration in Arseniksolution, dann nach 2stündiger Einwirkung des Chlorwassers. Ein acht Monate alter Blutfleck erforderte eine 4stündige Maceration in Arseniksolution und eine 3stündige in Chlorwasser, ein zwölf Monate alter Blutfleck eine 4stündige Maceration in Arseniksolution und eine 5stündige in Chlorwasser, ehe die Ränder verschwanden oder nicht mehr zu erkennen waren.

Pfaff macht an dem angegebenen Orte auch über die Erkennung alter Blutflecke auf Glas, Porzellan, Metall folgende Mittheilung: Bringt man eine abgeblätterte Blutlamelle in Arseniksolution, so lösen sich nach 1—2 Tagen die oberflächlichen Schichten nach und nach auf, bis zuletzt eine dünne Schicht Blutkörperchen übrig bleibt, welche unter dem Mikroskop mit überraschender Deutlichkeit zu erkennen sind. Frische Blutflecke vertragen diese Behandlung nicht, weil sich die Blutkörperchen zu schnell auflösen.

Spermaflecke. Samenflecke. Das menschliche ejaculirte Sperma ist ein Gemisch der Secretionen der Samenbläschen, der Prostata und der

Cowper'schen Drüsen und bildet eine schleimige, klebrige, weisslich opalisirende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, welche kurz nach der Ejaculation dicklich und klebrig, darauf aber dünnflüssig wird und zu einer etwas glänzenden, harten, durchscheinenden gelblichen Substanz eintrocknet. Es ist meist schwach alkalisch und besteht aus einer schleimähnlichen farblosen Flüssigkeit, in welcher Samenfäden oder Spermatozoïden, Spermatozoën, Spermakörperchen oder Samenkörnchen, und auch Epithelien suspendirt sind. Jene farblose Flüssigkeit besteht aus Wasser, einem caseïnhaltigen Albuminat, phosphorhaltiger organischer Materie und alkalischen Phosphaten der Erden, Natronsalzen und einigen noch wenig gekannten Substanzen. Beim Eintrocknen des Spermas bilden sich zwischen den unverändert bleibenden Spermatozoïden mikroskopische, sternförmig gruppirte Krystallchen (aus Phosphaten bestehend). Die Spermatozoïden hat man aus einer Proteïnsubstanz, 4 Proc. eines butterartigen gelben Fettes und 5,2 Proc. Kalkphosphat, bestehend gefunden. Sie widerstehen ziemlich lange der freiwilligen Zersetzung und sind daher nach längerer Zeit unter dem Mikroskop noch an ihrer Form zu erkennen. Essigsäure greift sie wenig an, dünne Aetzkalilauge löst sie erst nach 15—30 Minuten. Die Mineralsäuren lösen oder zerstören sie nicht sofort, Salpetersäure färbt sie nicht gelb.

Das Sperma ist nicht bei allen Männern verschiedenen Alters von gleicher Beschaffenheit. Sperma junger Männer ist vielleicht consistenter oder gehaltreicher als dasjenige älterer Männer, denn es macht Flecke, welche auf Leinwand stark gerändert erscheinen, während das Sperma alter Männer Flecke macht, welche oft keinen Rand zeigen, oft selbst nicht einmal durch Farbe von der weissen oder halbgebleichten Leinwand abstechen, so dass man zu einer Pikrinsäurelösung greifen muss, um die Flecke dem Auge in ihrer Ausdehnung und in ihren Umrissen sichtbar zu machen. Manches Sperma macht einen mehr gelben, ein anderes Sperma einen mehr gelblichgrauen oder weisslichgrauen Fleck. Vielleicht hängt die Verschiedenheit von dem Quantitätsverhältnisse der dem Sperma beigemischten Absonderungen der Prostata und der *Cowper*'schen Drüsen ab.

Die Spermatozoïden, circa von $^1/_{20}$ Millim. Länge, zeigen unter dem Mikroskop im frisch ejaculirten Sperma eine sehr lebhafte Bewegung und Ortsveränderung. Diese Bewegung hört nach und nach auf, indem die Schwänze sich ösenartig umlegen. In Leichen hat man diese Bewegung, jedoch sehr abgeschwächt, noch nach drei Tagen beobachtet. In den Geburtswegen weiblicher Säugethiere soll sie noch bis zu 8 Tagen nach der Begattung anzutreffen sein. Nur solche Substanzen, welche die Substanz der Spermatozoïden angreifen oder verändern, verursachen auch ein Aufhören der Bewegung, z. B. alkalische, saure und metallische Substanzen.

Spermaflecke sind, wenn nicht besondere Einwirkungen darauf stattfinden, sehr dauernd und können im trocknen Zustande noch nach Jahren als Spermaflecke erkannt werden. Charakteristische Eigenschaften sind daran nicht vorhanden. Im Allgemeinen mögen folgende Notizen als Anhalt dienen, Spermaflecke auf Leinwand aufzusuchen, um sie dann speciell einer mikroskopischen Untersuchung zu unterwerfen. Im Allgemeinen

sind die Spermaflecke gelblich oder gelblichgrau, selten grösser als ein Thalerstück, häufig von der Grösse einer Linse oder Bohne mit unregelmässigem Umrisse und dann oft dunkler farbig gerandet, oft ohne allen unterscheidbaren Umriss und in die Weisse der Leinwand unmerklich verlaufend. Im trocknen Zustande fühlen sich die Spermaflecke steif, hart und gleichsam rauh an, machen sehr feine Leinwand anscheinend diaphan und bilden selten dickere Schichten (nur auf baumwollenen Zeugen). Die Leinwand pflegt das Sperma, wenn sie nicht dick ist oder wenn sie keine Appretur enthält oder nicht gestärkt ist, ziemlich leicht zu durchdringen, andere Zeuge weniger, dennoch bildet der eingetrocknete Fleck höchst selten eine so erhebliche Schicht, dass diese sich abheben oder von dem Zeuge sondern lässt. In diesem Falle aber gelingt die Absonderung sehr leicht.

Ist der Spermafleck nicht alt, so entwickelt er mit lauwarmem Wasser befeuchtet allmälig den eigenthümlichen spermatischen Geruch. Wasser löst ihn nicht, macht ihn nur weicher, quellt ihn bei längerer Maceration etwas auf, macht ihn auch auf dünner Leinwand diaphan, und war er schon einigermassen diaphan, so wird er durch die Einwirkung des Wassers noch dursichtiger. Wässrige Pikrinsäurelösung färbt den Spermafleck (auch den Schleimfleck) gelb (nicht die Leinwand). Wird ein Spermafleckausschnitt in einem Reagirgläschen mit Aetzkalilauge übergossen, so entwickeln sich deutliche Spuren Ammongas.

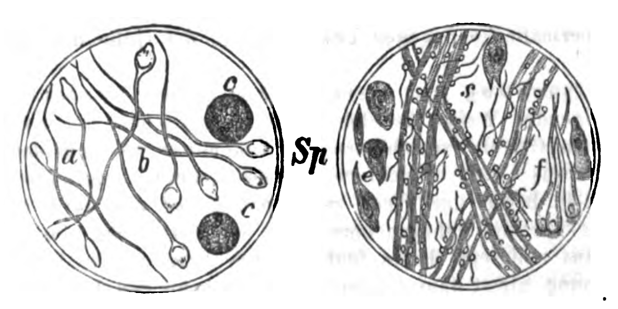
Die vorstehenden Bemerkungen geben, wie schon angedeutet ist, kein sicheres Merkmal an, durch welchen ein Fleck als Spermafleck mit Sicherheit bestimmt werden könnte, sie haben nur den Zweck die Aufsuchung des Spermaflecks zu erleichtern. Das allein entscheidende Merkmal eines Spermaflecks ist der Gehalt an Spermatozoïden oder den Trümmern derselben. Sind Spermatozoïden nicht mehr nachzuweisen, so kann der Fleck auch nicht als Spermafleck definirt werden. Scheidenschleim, Nasenschleim, Mehlsuppe, Speisen aus Grütze, Kartoffel, Reis, Eiern, Haferschleim etc. können ähnliche Flecke bilden. Es ist hier nicht zu übersehen, dass bei Frauenzimmern der niederen Volksschichten nicht selten die Gewohnheit herrscht, sich die Nase ins Hemde zu schneuzen. Diese Nasenschleimflecke werden sich meist am unteren Theile des Hemdes befinden, die Spermaflecke dagegen gewöhnlich in der Höhe der Geschlechtstheile.

Die Aufsuchung und Untersuchung der Spermaflecke geschieht in folgender Weise: Ist der Fleck umgrenzt oder ist er durch seine Farbe von dem Gewebe verschieden und erkennbar, so schneidet man ihn in der Art heraus, dass er noch von einem breiten Zeugrande eingefasst bleibt. Ist kein begrenzter Fleck zu erkennen und nur durch das Gefühl die Stelle des Fleckes wahrzunehmen, so schneidet man das betreffende Stück Zeug aus und legt dieses fünf Minuten lang in eine kalte wässrige Pikrinsäurelösung, giesst dann letztere ab, giesst behutsam destillirtes Wasser auf, giesst nach einer Minute ab und wiederholt diese Operationen mehrere Male, bis die Leinenfaser wieder farblos erscheint, oder man hängt das mit der Pikrinsäurelösung durchtränkte Zeug einige Male in die obere

Schicht einer hohen Wassersäule bis zur Entfärbung. Es ist eben jede Agitation möglichst zu meiden. Faltet man die Leinwand auseinander, so sind die Spermafleckstellen schön gelb gefärbt.

Den in Wasser macerirten oder den durch Pikrinsäure gelb gefärbten und noch feuchten Fleck schneidet man aus, nimmt einen Faden mittelst einer Präparirnadel vom Rande weg, zerzasert diesen Faden und bringt ihn mit etwas verdünntem Glycerin auf ein Objectglas, untersucht ihn mikroskropisch zuerst bei 100—120-, dann bei 200—250-, zuletzt bei 400—500facher Vergrösserung und bei gerader und schiefer Beleuchtung, bei Tages- und Kerzenlicht, wendet auch wohl das Immersionsverfahren an. Diese Untersuchung wiederholt man mit einem zweiten und dritten Fädchen aus demselben oder einem anderen Fleck. Es hält manchmal schwer, unversehrte Spermatozoïden aufzufinden, obgleich man ihre Köpfchen in unzähliger Menge vor Augen hat. Es fehlt eben das Schwänzchen, durch welches aber das Samenfädchen charakterirt ist, oder es kann nicht gleichzeitig so entwickelt werden wie das Köpfchen. Wendet man eine schiefe Beleuchtung an, so treten die Schwänzchen deutlicher hervor und die Erkennung einiger ganzen Samenfäden bleibt nicht aus. Wenn die Gegenwart der Samenfäden nicht mit aller Sicherheit erkannt ist, legt man ein Stück des Fleckes in einige Tropfen lauwarmen Wassers und bewegt es nach viertelstündigem Maceriren in dem Wasser einige Male sanft hin und her. Von der wässrigen Flüssigkeit bringt man nun einen Tropfen auf das Objectglas, lässt diesen entweder eintrocknen oder bedeckt ihn mit einem Deckgläschen etc. Nach *Bayard* und *Schmidt* soll man den ausgeschnittenen Fleck zusammenfalten, in einer Schale oder einem Uhrgläschen ungefähr eine halbe Stunde mit warmem Wasser erweichen, von Zeit zu Zeit umwenden, dann nach Zusatz einiger Tropfen Aetzammon das befleckte Gewebe mittelst eines Glasstäbchens vorsichtig mehrmals ausdrücken und die auf diese Weise gesammelte Flüssigkeit theils tropfenweise direct unter das Mikroskop bringen, theils auch unter einer Glasglocke vorher durch freiwillige Verdunstung concentriren oder abtrocknen lassen und dann untersuchen.

Fig. 69.



Spermatozoën. 1200fache Vergr. *a* auf dem Rande stehend; *b* auf der platten Seite liegend; *c* Spermakörperchen.

Leinenfaser mit daran haftenden Spermatozoën. 300fache Vergr. *s* Spermatozoën; *e* Epithelialzellen; *f* Flimmerzellen.

Bildet der Fleck eine ablösbare Schicht, so ist die Untersuchung um Vieles erleichtert, denn damit bringt man ein Splitterchen oder Blättchen der Fleckschicht mit Wasser unter das Mikroskop.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Spermaflecke trifft man mitunter auf andere Formelemente, wie kugelige Samenkörperchen, Krystallbüschel, Epithelialzellen.

Sonnenschein giebt in seinem Handbuch der gerichtlichen Chemie folgende Anweisung: „Nachdem die entsprechenden Flecken herausgeschnitten sind, werden dieselben mit der befleckten Seite auf einen Objectträger gedrückt, auf der hinteren Seite mit sehr verdünntem Ammoniak befeuchtet und nach dem Ankleben vorsichtig losgelöst, dann aber das Glas nach dem Darüberlegen eines Deckgläschens genau durchmustert. Man wird hier Fasern der verschiedensten Art, Epithelium, Schleim, aber auch charakteristische Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, sowie Spermatozoïden erkennen."

Es sind immer einige dieser vorerwähnten Behandlungsweisen der Flecke und mikroskopische Untersuchungen vorzunehmen. Wäre trotzdem die Auffindung von unversehrten Spermatozoïden nicht möglich gewesen, hätte man dagegen die Trümmer derselben erkannt, so würde in diesem Falle immer nur die Wahrscheinlichkeit über die Natur des Fleckes auszusprechen sein, weil die Trümmer nicht genug Charakteristisches an sich tragen und einer Verwechselung mit anderen Gebilden nur zu leicht Raum geben.

Flecke aus Vaginalschleim etc. entstanden, sind etwas gesättigter an Farbe als die Spermaflecke; ihre Farbe ist gelblicher oder gelblichgrün, gewöhnlich dickschichtig, lassen sich leicht abbröckeln oder durch Reiben aus der Leinwand entfernen. Die Theilchen dieser Flecke sind nicht so diaphan wie abgelöste Spermafleckttheilchen, und in Wasser eingeweicht quellen sie zu einer weisslichen Substanz auf, welche sich endlich grösstentheils in dem Wasser löst. Der Schleimfleck mit Aetzkalilauge übergossen entwickelt kein oder doch nur kaum nachweisbare Spuren Ammongas. Auf Zusatz von Essigsäure treten unter dem Mikroskop die Schleimkörperchen deutlich hervor und besonders ist der Schleimfleck noch durch einen grossen Gehalt an Pflasterepithelialzellen charakterisirt. (Vergl. S. 455, Fig. 68.) Leukorrhoischer Schleim enthält neben Schleimkörperchen auch Eiterkörperchen.

Eiterflecke unterscheiden sich von den Spermaflecken im Allgemeinen dadurch, dass sie dickschichtiger sind, sich rauher anfühlen und in der Farbe gesättigter (entweder graugelb und grünlichgelb, oder wegen Gehalt an Blutkörperchen röthlich) erscheinen. Die Eiterfleckmasse besteht nach der Auflockerung in Wasser fast nur aus Eiterkörperchen (verschiedener Grösse).

Bronchialschleimflecke, Nasenschleimflecke unterscheiden sich von den Samenflecken theils durch ihr schmutzig gelbes oder grünliches Aussehen theils dadurch, dass sie in Wasser stark quellen und zu

weisslichen, undurchsichtigen, trüben Massen werden. Ihre Bestandtheile sind Schleimkörperchen und Epithelialzellen.

Allen Flecken, welche nicht Spermaflecke sind, fehlen die Samenfäden. Es kann der Fall vorkommen, wo Schleim-, Sperma- und Blutflecke in und nebeneinander vorkommen. Dann ist aber immer die Aufsuchung der Samenfäden unter dem Mikroskop die Hauptsache, und man muss dieser Aufgabe entsprechend mit aller Vorsicht bei der Maceration der Flecke vorgehen, damit einigen der Samenfäden die charakteristische Form erhalten bleibt.

Harn, Urin. Harnuntersuchung. Ueber diesen Gegenstand existirt von Prof. Dr. *C. Neubauer* und Prof. Dr. *J. Vogel* ein vorzügliches Werk: Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harnes (Wiesbaden, *Kreidel*'s Verlag), auf welches zum Zweck ausführlicher und wissenschaftlicher Untersuchungen verwiesen werden muss. Hier kann nur eine kurze Anweisung zur Untersuchung des Harns gegeben werden, wie eine solche in der gewöhnlichen ärztlichen Praxis von dem Arzte, oder im Auftrage desselben von dem Apotheker gefordert wird.

Harn des gesunden Menschen. Der normale menschliche Harn ist frischgelassen klar, von mehr oder weniger heller bernsteingelber Farbe, von schwach saurer Reaction (gemeinlich von sauren phosphorsauren Salzen herrührend), von bittersalzigem Geschmacke und eigenthümlichem aromatischem oder nicht unangenehmem Geruche. Das spec. Gew. des normalen Harns ist meist 1,020—1,025 und überschreitet die Zahl 1,040 nicht.

Ein erwachsener gesunder Mensch, welcher nicht unnöthig trinkt und nichts geniesst, was auf die Absonderung der Nieren vermehrend einwirkt, entleert im Sommer durchschnittlich 2 Liter, im Winter durchschnittlich 3 Liter Harn.

Die Harnbestandtheile unterliegen beim Aufbewahren des Harns allmälig einer Zersetzung, weshalb es von Wichtigkeit ist, den frischen Harn so bald wie möglich zu untersuchen. Ist man daran augenblicklich verhindert, so bewahrt man ihn in wohlverstopften gänzlich gefüllten Flaschen, geschützt vor dem Tageslicht, an einem kalten Orte auf. Ein bis zwei Tage erfährt der Harn, auf diese Weise verwahrt, keine auf die Analyse influirende Veränderung. Der Harn geht mit Luft und Licht im Contact zuerst in saure Gährung über, dann in die alkalische.

Die festen Bestandtheile, welche der den Tag über von einem gesunden Menschen entleerte Harn enthält, betragen bis zu 50,0 Gm., und in dieser Menge circa 30,0 Gm. Harnstoff. — Die hauptsächlichsten normalen organischen Bestandtheile des Harnes sind: Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatinin, Harnfarbstoffe, Schleim. — Normale anorganische Bestandtheile sind: Chlornatrium, saures phosphorsaures Natron, phosphor-

saure Kalkerde, phosphorsaure Magnesia, schwefelsaure Salze, Eisensalze, Ammonsalze, Kieselsäure. — Abnorme Bestandtheile des Harnes sind: Albumin, Harnzucker, Gallenstoffe, Inosit, Leucin, Tyrosin, Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Schwefelwasserstoff, Fett.

Der frisch gelassene Harn ist entweder klar oder trübe und bildet alsbald ein Sediment, meist ist er frischgelassen klar und erst nach kürzerem oder längerem Stehen tritt die Bildung eines Sediments ein. Durch die Gährung wird das Sediment vermehrt, indem durch die Bildung von Ammon Erdphosphate niedergeschlagen werden. Die Gährung kann bereits in der Harnblase eintreten und die Bildung von Harngries und Harnsteinen veranlassen.

In Folge der sauren Gährung erzeugtes Sediment kann bestehen aus Harnsäure, sauren harnsauren Salzen, oxalsaurer Kalkerde, (Cystin, Tyrosin).

In Folge der alkalischen Gährung kann das Sediment enthalten: phosphorsaure Ammon-Magnesia, phosphorsaure Kalkerde, harnsaures Ammon.

Im scheinbar klarem Harn und im Harnsediment finden sich als normale Beimischung: Schleim, der sich in der Ruhe gemeinlich in wolkigen Flocken abscheidet, und Epithelialzellen (die zugleich mit der Schleimabsonderung der Blasenschleimhäute abgestossenen Zellen).

Es können sich ferner darin finden: Blut, Eiter, Harncylinder, Spermatozoïden.

Gang der Harnuntersuchung.

I. Prüfung der Farbe. Der Harn kann sein: blassgelblich, lichtgelb, weingelb, dunkelweingelb, braun, rothbraun, röthlichbraun etc. Ein diabetischer Harn ist gewöhnlich blassgelblich, ein röthlicher Harn enthält Hämatin, Uroërythrin etc.; ein dunkel weingelber und beim Schütteln schäumender enthält Gallenbestandtheile.

II. Prüfung des Geruchs. Der Geruch des Harns ist urinös, ammoniakalisch, weingeistartig etc., oder er hat einen besonderen Geruch in Folge von Speisen und Getränken.

III. Specifisches Gewicht.

IV. Prüfung der Reaction des Harns mittelst Lackmuspapiers oder Lackmustinctur. Der Harn ist klar oder er hat ein Sediment. Letzteres wird durch Filtration getrennt und für sich der Untersuchung unterworfen.

V. Der klare oder durch Filtration klar gemachte Harn wird auf Albumin, auf Gallenstoffe, auf Blutbeimischung geprüft.

a) Auf Albumin. Wenn nicht schon der Harn saure Reaction zeigt, versetzt man circa 10 CC. mit 1 Tropfen Essigsäure, sodass er schwach sauer reagirt und erhitzt bis zum Aufkochen. Entsteht ein Coagulum, welches auf Zusatz mehrerer Tropfen Salpetersäure nicht verschwindet, so ist dasselbe Albumin, welches rein auch weiss ist, von grünlicher Farbe dagegen die Gegenwart von Gallenstoffen, von bräunlicher oder braunrother Farbe die von Blut anzeigt.

Albumin tritt im Harn auf bei Rückenmarkslähmung, Hydraemie, Chlorose, Anaemie, bei hydropischen Zuständen, Herzfehlern, Leberleiden, Leiden des uropoëtischen (harnbereitenden) Systems, wie Hyperaemie der Nieren, bei Morbus Brightii (Nierenentzündung), Albuminurie, Haematurie, Uraemie, Pyurie, ferner tritt mehr oder weniger Albumin im Harn auf in Fieberkrankheiten, bei Masern, Scharlach, Pneumonie, Tuberculose, nach dem Einathmen von Arsenwasserstoffgas.

Quantitative Bestimmung des Albumins. In einen jedoch nur zur Hälfte anzufüllenden Kolben bringt man ungefähr 50 Gm. des Harnes, der, wenn er alkalisch, zuvor genau mit Salpetersäure oder Essigsäure zu neutralisiren ist, und erhitzt unter bisweiligem gelindem Umschwenken des Kolbens. Sowie ein Trübwerden des Harns eintritt, bringt man mittelst eines Glasstabes 25—30 Tropfen Salpetersäure oder 3—4 Tropfen conc. Essigsäure in den Kolben. Bei weiterem Erhitzen gerinnt das Albumin vollständig. Ein grösserer Zusatz Essigsäure ist wohl zu vermeiden, da er einen Theil des Albumins auflösen würde. Das Albumin wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, das Filtrum ausgebreitet, das Albumin zu einer dünneren Lage ausgestrichen und nun bei anfänglich gelinder, dann bis auf 110—125° C. verstärkter Wärme, zuletzt über Schwefelsäure ausgetrocknet.

b) Ein Harn, welcher reichlich Gallenpigmente (Biliphaeïn) enthält, giebt sich schon durch die dunklere saffrangelbe oder rothbraune bis braungrüne Farbe und durch ein starkes Schäumen beim Schütteln zu erkennen. Der Schaum ist gelb bis grünbraun, und ein Streifen Fliesspapier in den Harn getaucht wird gelb tingirt. Ist der Harn nicht albuminhaltig, so setzt man etwas Eieralbumin und einige Tropfen verdünnter Essigsäure hinzu und kocht auf. Eine grüne Färbung des Coagulums zeigt die Gegenwart der Gallenpigmente an. Eine chemische Reaction, welche aber mitunter auch nicht gelingt (wahrscheinlich wegen Zersetzung der Gallenpigmente), ist folgende: Man giebt in einen Reagircylinder circa 4 CC. gelber salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure (gleiche Volume rauchender und 25proc. Salpetersäure) und lässt auf das Niveau derselben an der Wandung des Glases circa 5 CC. des gallenfarbigen Harns so niederfliessen, dass eine Mischung beider Flüssigkeiten nicht stattfindet. An der Berührungsfläche tritt bei Gegenwart von Gallenfarbstoff allmälig ein Farbenspiel ein, indem sich eine grüne Zone bildet, welche allmälig höher steigt und nach unterwärts durch Blau, Violettroth in Gelb übergeht. Da diese Farbenreaction sehr schnell verläuft, so dürfte die von *L. E. Marechal* angegebene Jodreaction auf Gallenstoffe zur Controle einen Werth haben. Werden hiernach zwei oder drei Tropfen Jodtinctur in einen sauren oder neutralen biliösen Harn gegossen, so erzeugen sie eine prachtvolle smaragdgrüne Farbe, welche eine halbe Stunde anhält, dann ins Rosenrothe und zuletzt in Gelb übergeht. Ist der Harn alkalisch, so erzeugt der erste Tropfen der Jodtinctur keine Farbenreaction, indem er zur Sättigung des Alkalis verbraucht wird. Enthält der Harn nur sehr unbedeutende Mengen Gallenstoffe, so muss man Parallelversuche mit normalem Harn vornehmen und die Färbungen vergleichen. Die *Pettenkofer*'sche Gallenreaction mittelst

Zucker und Schwefelsäure gelingt auch bei Abwesenheit des Albumins selten.

Das Vorkommen von Gallenpigmenten im Harne Gesunder ist im Allgemeinen selten und wird nur in heisser Jahreszeit und unter heissen Himmelsstrichen öfter beobachtet. Bei Icterus (Gelbsucht) finden sich die Gallenfarbstoffe in Menge im Harne vor. Gallensäuren finden sich in gewissen Krankheitsfällen nur in sehr unbedeutenden Mengen im Harn.

c) Bluthaltiger Harn. Ein solcher kann in drei verschiedenen Formen vorkommen, nämlich — 1) gefärbt durch Blut und die charakteristischen Formelemente des Blutes enthaltend, — 2) gefärbt durch Blutfarbstoff oder Haemoglobin und die Zersetzungsproducte desselben, aber nicht die Formelemente des Blutes enthaltend und — 3) nur Haematin, das Zersetzungsproduct des Haemoglobins, enthaltend.

Ein bluthaltiger Harn wird an seiner dunkleren, rothen, rothbraunen bis braunschwarzen Farbe erkannt. Da er dann auch albuminhaltig ist, so giebt sich die Gegenwart des Blutes durch die Farbe des Coagulums zu erkennen. Wird der Harn mit wenig Aetzkali versetzt und aufgekocht, so fallen die Phosphate mit röthlicher Farbe nieder. Enthält er die Formelemente des Blutes, so setzen sich diese auch in der Ruhe als ein hellrothes Sediment ab. Im sauren Harne halten sich dieselben, im alkalischen Harne werden sie in kurzer Zeit zersetzt. Die Bestimmung der Blutkörperchen geschieht mittelst des Mikroskops zunächst im unveränderten Harn; dann nach Zusatz von Essigsäure, um sie in Formen mit gezacktem Umrisse zu beobachten.

Blut kommt in den Harn in Folge mechanischer Verletzungen der Harnblase und der Harngänge bei Steinleiden der Blase und der Nieren, hochgradiger Nierenentzündung, Blasenkrebs etc.

Das Haemoglobin weist man auf kürzestem Wege spectralanalytisch nach (vergl. S. 442), wofern es nicht in zu geringer Menge vorhanden ist. Auf demselben Wege gelingt auch der Nachweis des Haematins.

Rhabarber und Sennesblätter, innerlich genommen, färben den Harn in der Art, dass dieser bluthaltig erscheint. Die Farbstoffe aus diesen Substanzen werden jedoch auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren blass oder verschwinden. Der Harn nach dem Einnehmen von Cinablüthen oder Santonin färbt sich mit Aetzkali kirschroth.

VI. Prüfung auf Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure, Schleim (Blasenschleim), Fett.

Der klare säuerliche oder der vom etwaigen Albumingehalt nach V. befreite Harn, ungefähr 100 CC., wird bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann mit Weingeist (0,82 spec. Gew.) ausgezogen. Dadurch werden erhalten:

1) eine weingeistige Lösung,
2) ein Rückstand, der in Weingeist nicht löslich ist.

A. Die weingeistige Lösung (sub VI. 1) wird untersucht auf:

a) Harnstoff. Es wird ein Theil dieser Lösung im Wasserbade fast zur Trockne gebracht, der Rückstand mit etwas lauwarmem Wasser aufgenommen und ein Theil dieser Lösung mit einigen Tropfen Salpeter-

säure bis zur starksauren Reaction versetzt. Beim Erkalten scheidet sich salpetersaurer Harnstoff in weissen glänzenden Schüppchen aus. (Die Salpetersäure muss von salpetriger Säure völlig frei sein, denn letztere bewirkt unter Aufbrausen ein Zerfallen des Harnstoffs in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff.) Der andere Theil der Lösung mit conc. Lösung der Oxalsäure versetzt, lässt oxalsauren Harnstoff in langen Prismen ausfallen.

Behufs quantitativer Bestimmung des Harnstoffs wird eine bestimmte Quantität des Harns im Wasserbade bei 60° C. abgedampft und eingetrocknet, der Rückstand mit alkoholisirtem Weingeist extrahirt und die weingeistige Lösung (durch Abdunsten etwas concentrirt) kalt mit verdünnter Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure ist, im Ueberschuss versetzt und bei Seite gestellt. Es scheidet sich salpetersaurer Harnstoff in glänzenden Blättchen ab, der in salpetersäurehaltigem Weingeist sehr wenig löslich ist. Im Filtrum gesammelt und an einem lauwarmen Orte getrocknet enthalten 100 Th. gegen 49 Th. Harnstoff.

Hat der Harn ein specif. Gew. von circa 1,021 und ist er frei von Albumin und Zucker, so wird die Menge des Harnstoffes auch eine normale sein; geht aber das specif. Gew. des Harns unter denselben Umständen unter 1,020 herab, so ist auch der Harnstoffgehalt des Harns vermindert und er geht bis auf Null herab, wenn bei Anwesenheit von Albumin und Zucker das specif. Gew. nicht über 1,020 hinausgeht.

b) Hippursäure, Milchsäure, Fett. Einen etwas grössern Theil der weingeistigen Lösung versetzt man mit Oxalsäure (um den Harnstoff zu binden), verdampft bis zur Trockne und schüttelt den zerriebenen Rückstand mit Aether. Hippursäure wird vom Aether gelöst und bleibt beim Verdunsten desselben auf einem Uhrglase in mikroskopischen Krystallchen zurück. Ist der Rückstand schmierig, so enthält er auch Milchsäure.

Fett. Werden einige Tropfen der sub VI. *A*, *b* erhaltenen Aetherlösung auf warmes Wasser gegossen, so bilden sich auf der Oberfläche desselben die bekannten Fettzeichnungen, wenn Fett im Harn vorhanden ist.

B. Der in Weingeist nicht lösliche Rückstand (sub VI., 2) wird untersucht auf:

a) Erdphosphate, Kalkoxalat, Harnsäure, Schleim. Der besagte Rückstand wird mit 5—6proc. Chlorwasserstoffsäure macerirt. Es werden die Erdphosphate, Kalkoxalat und andere Salze gelöst und aus dieser Lösung durch überschüssiges Ammon gefällt.

b) Harnsäure und Schleim. Das von der verdünnten Chlorwasserstoffsäure nicht gelöste enthält Harnsäure und Schleim. Man sammelt es auf einem Filter, wäscht mit etwas Wasser aus, bringt es mit etwas Wasser und 2—4 Tropfen Aetznatronlauge in ein Probirgläschen, erwärmt und filtrirt.

Zur Constatirung der Harnsäure vermittelst der Murexidreaction wird ein Theil der Krystallchen in verdünnter Salpetersäure gelöst, vorsichtig in einem gläsernen oder porcellanenen Schälchen im Wasserbade eingedampft und in eine ammoniakhaltige Atmosphäre gebracht, indem man ein innen mit Aetzammon bestrichenes Schälchen darüber stülpt, oder ein

mit Aetzammon befeuchtetes Glasstäbchen nähert, oder auch den röthlichen Rückstand mit verdünntem Aetzammon (1 Th. und 9 Th. Wasser) befeuchtet. Es entsteht eine purpurrothe Färbung in Folge des gebildeten Murexids, welche auf Zusatz von etwas Aetzkalilauge in purpurblau übergeht.

Das ungelöste ist Schleim, das Filtrat enthält die Harnsäure an Natron gebunden und lässt nach Ansäuern mit Chlorwasserstoff beim Beiseitestellen Harnsäure in Krystallen fallen. Soll gleichzeitig mit dieser Probe eine Wägung der Harnsäure verbunden werden, so reibe man das Gefäss, worin die Abscheidung der Harnsäure vorgenommen werden soll, mit Benzin oder Petroleum aus, damit sich die Säurekrystalle nicht an die Gefässwandung zu fest ansetzen.

VII. Prüfung auf Harnzucker oder Glykose. Die Constatirung diabetischen Harnes oder die Gegenwart des Harnzuckers kann auf verschiedene Weise geschehen, es ist aber die übliche Prüfung mit kalischer Kupferlösung nur zur Controle aufzunehmen oder zur quantitativen Bestimmung des Harnzuckers zu verwerthen. Der Harn gesunder Menschen enthält nämlich Stoffe, welche auf die kalische Kupferlösung reducirend wirken, er enthält auch zuweilen in der That Spuren Zucker, ohne ein diabetischer zu sein. Diese Spuren Zucker sind für die Beurtheilung eines Harnes ohne Werth, deshalb gebe man der Prüfung mittelst kalischer Wismuthtartratlösung (unten sub *d*) den Vorzug, denn diese zeigt Spuren Zucker nicht an. Ehe die Prüfung auf Zucker vorgenommen wird, ist die Befreiung des Harnes von Albumin und Schwefelwasserstoff eine nothwendige Bedingung.

a) In ein Gläschen bringt man eine dünne Aetzkalilauge (1,12—1,20 spec. Gew.) und tröpfelt dazu eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (1—2 Tropfen), bis die Lauge blau gefärbt ist. Von dieser blauen Flüssigkeit oder von der Bd. I, S. 27, erwähnten kalischen Kupferlösung tropft man zu dem in einem Probirgläschen befindlichen, von einem etwaigen Albumingehalte (nach V.) befreiten Harne so viel, dass sich die gelbliche Farbe des Harns ins Grünliche mit einem Stich ins Blaue verwandelt. Nun erhitzt man bis auf 80—90° C. Ist Harnzucker zugegen, so tritt alsbald eine Farbenänderung ein und es scheidet sich sogleich rothes Kupferoxydul ab.

Ein zu starkes Erhitzen, besonders ein Kochen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da auch andere gegenwärtige Substanzen beim Kochen auf das Kupferoxyd reducirend wirken.

b) War das Resultat der Probe wegen Gegenwart nur sehr geringer Mengen Zucker nicht genügend oder sicher, so wird eine grössere Quantität Harn so lange mit Bleiessig versetzt, als ein Niederschlag entsteht, der Niederschlag durch Filtration abgesondert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, erwärmt, wiederum filtrirt und im Wasserbade eingetrocknet. Der Trockenrückstand wird mit Weingeist von 0,815—0,820 spec. Gew. extrahirt, der filtrirte weingeistige Auszug wiederum eingetrocknet, der nun verbleibende Rückstand mit Wasser aufgenommen und sowohl mit der obigen alkalischen Kupferlösung geprüft, als auch damit die Silberprobe versucht, indem man etwas Silbernitratlösung im Ueber-

schuss zusetzt, (einen etwaigen Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat) mit Aetzammon alkalisch macht und bis zum Kochen erhitzt. Gegenwärtiger Zucker verursacht die Bildung eines glänzenden Metallspiegels.

c) Eine Probe (des vom Albumingehalte befreiten) Harns wird mit Aetzkalilauge gemischt (wenn nöthig filtrirt) und in einem engen Probirröhrchen so erhitzt, dass der obere Theil der Flüssigkeitssäule zum Kochen gelangt. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich der kochende Theil braunroth, während der untere kalte seine ursprüngliche Farbe beibehält.

d) Die kalische Wismuthtartratlösung (*Francqui* und *Van de Vyvère*'sches Reagens) wird auf folgende Weise dargestellt:

In ein Reagirglas giebt man gleiche Theile (1,0 Gm.) des officinellen basisch-salpetersauren Wismuthoxyds und Weinsäure nebst etwas Wasser (10 CC.) erwärmt und setzt so lange unter Umschütteln eine mässig concentrirte Aetzkalilösung hinzu, bis eine klare Lösung ensteht. Die Lösung lässt sich in einer mit paraffinirtem Glasstopfen verschlossenen Flasche lange Zeit unverändert aufbewahren, wenn man die Flasche in eine entsprechend hohe cylinderische Pappschachtel nebst einer durchlöcherten Schachtel mit einigen Aetzkalkstückchen einschliesst. Es ist dies ein sehr practischer Vortheil, weil man auf Wunsch des Arztes eine Untersuchung des Harns *ex tempore* vornehmen und kurz beendigen kann.

Behufs der Prüfung mit diesem Reagens füllt man mit dem Harn ein etwas weites Reagirglas zu $^1/_5$ an, erhitzt, setzt dann mehrere Tropfen des Reagens hinzu und kocht einige Minuten. Es tritt eine tief braune, zuletzt schwarzbraune Färbung der kochenden Flüssigkeit ein, als Zeichen der Gegenwart von Glykose. In der Ruhe setzt sich das reducirte Wismuth in Form eines schwarzen Pulvers ab.

Obgleich diese Reaction so charakteristisch ist, dass sie kaum verwechselt werden kann, so ist dennoch, um dem Irrthume auszuweichen, darauf Rücksicht zu nehmen, ob der Harn Schwefelwasserstoff enthält, welcher die Bildung von schwarzem Schwefelwismuth veranlassen würde. Einige Tropfen Bleiessig würden die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs sofort bestätigen. Ebenso kann ein albuminuröser Harn eine Bräunung und Trübung und die Enstehung von Schwefelwismuth veranlassen. Eine Portion des Harns ist also vor der Prüfung auf Glykose auch mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure zu versetzen, aufzukochen, und im Falle eines entstandenen Coagulums zu filtriren.

Es sei noch erwähnt, dass auch Arabisches Gummi dieselbe Reaction wie Glykose giebt. Andere Schleime verhalten sich dagegen ziemlich indifferent.

e) Die quantitative Bestimmung des Harnzuckers geschieht am sichersten und bequemsten volummetrisch mittelst kalischer Normalkupferlösung (Bd. I, S. 27). Es werden 10 CC. dieser Lösung mit 40 CC. Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und aus der Bürette in die stets siedende Flüssigkeit so lange von dem mit einem 9- oder 19fachen Volum destillirten Wassers verdünnten Harn zugetropft, bis alles Kupfer gerade reducirt, d. h. die überstehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Je näher man diesem Punkte kommt, desto reichlicher und röther ist der Nieder-

schlag von Kupferoxydul. Um sich von dem richtigen Punkt der Reaction zu überzeugen, filtrirt man einige Tropfen der Flüssigkeit ab und prüft mit Schwefelwasserstoff oder nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit einer sehr verdünnten Ferrocyankaliumlösung und setzt, wenn die Kupferreaction noch auftritt, weiteren Harn zu. Hat man z. B. 100 CC. des verdünnten Harns verbraucht, so werden zur Controle 10 CC. der Probeflüssigkeit mit 40 CC. Wasser zum Sieden erhitzt, 10 CC. Harn zugesetzt, die siedende Mischung nach einigen Augenblicken vom Feuer entfernt und nach kurzer Ruhe möglichst rasch auf ein benetztes Filter gegeben. Ist das Filtrat kupferfrei, so wiederholt man die Probe mit etwa 98 CC. verdünntem Harn. Tritt die Kupferreaction hier noch auf, so enthalten 100 Cubik-Centimeter des verdünnten Harns 0,05 Gm. Harnzucker. War der Harn bis zum 10fachen Volum verdünnt, so enthalten also 100 CC. des unverdünnten Harns 0,5 Gm. Harnzucker.

Eine andere mitunter noch geübte Methode der Bestimmung des Harnzuckers ist folgende: In der weinigen Gährung zerfällt 1 Aeq. Harnzucker in 2 Aeq. Weingeist und 4 Aeq. Kohlensäure. 100 Th. Kohlensäure entsprechen also 204,54 Th. Zucker. Eine anwendbare Methode ist daher, den Zuckergehalt durch Gährung und das daraus entwickelte Kohlensäurequantum zu bestimmen. Ungefähr 25 Gm. (oder auch 25 CC.) des (vom etwaigen Eiweissgehalte befreiten) Harns bringt man nebst etwas ausgewaschener Hefe und einer geringen Menge Weinsteinsäure in ein Kölbchen, verschliesst dieses mit einem Korke, in welchen ein enges Glasröhrchen gesteckt ist, bestimmt das Gewicht des Kölbchens sammt Inhalt und setzt dieses letztere an einen Ort von 15—25° C. Temperatur. Nach höchstens 3 Tagen ist die Gährung vollendet. Hierauf erwärmt man das Kölbchen, jedoch nicht soweit, dass Wasserdämpfe aus dem engen Glasröhrchen hervortreten und wägt dann wieder. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure. Weit besser ist es für diesen Versuch, sich des von Fresenius und Will angegebenen Kolbenapparats zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure (Bd. II, S. 8) zu bedienen.

VIII. Prüfung auf Farbstoffe. Man vermischt den bis auf sein halbes Volum im Wasserbade eingeengten Harn in einem Probirröhrchen mit einer zweifachen Menge rauchender Chlorwasserstoffsäure und lässt stehen. Bei Gegenwart von Uroxanthin (Indican oder Harngelb), Uroglaucin und Urrhodin nimmt die Mischung eine rothe oder rothviolette bis in blau übergehende Färbung an, lässt auch wohl ein blaues Sediment (Uroglaucin, Indigo, Cyanurin) fallen. Das Uroërythrin (Harnroth) ist gemeinlich die Ursache der vorerwähnten rothen Färbung und schreibt man diesem Farbstoff auch die Färbung der Harnsedimente zu.

Uroxanthin findet sich im normalen Harn nur in geringer, im pathologischen (wie z. B. bei Leberkrebs) in reichlicher Menge und färbt den Harn intensiv gelb. Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte oder mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze des Wassers entstehen daraus Indigblau (Uroglaucin), welches pulvrig ausscheidet, Indigglucin, eine gelöst bleibende, süsse, nicht gährungsfähige, aber

auf Kupferoxyd reducirend wirkende Substanz, Urrhodin, Leucin und flüchtige Fettsäuren.

Uroxanthinreicher Harn lässt bei längerem Stehen oder bei alkalischer Gährung Indigblau fallen. Auf diese Weise entstehen die blauen Harne bei Cholera und Morbus Brightii.

IX. Prüfung auf Schwefelwasserstoff. Ein davon enthaltender Harn lässt auf Zusatz eines Tropfens Bleiessigs einen braunen oder braunschwarzen Niederschlag fallen. Lässt diese Probe zweifelhaft, so erhitzt man den Harn und bedeckt dabei das Gefäss mit Papier, das mit verdünntem Bleiessig besprengt ist. Die gedunkelten Flecke auf dem Papier verrathen die Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

X. Prüfung auf Ammon. Der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Harn wird durch Eindampfen bei sehr gelinder Wärme (40—50° C.) concentrirt und nach dem Erkalten mit Aetzkalilauge versetzt. Um einen mit conc. Essigsäure oder verdünnter Salzsäure benetzten Glasstab, den man der Oberfläche der Flüssigkeit nähert, bilden sich die bekannten Ammonnebel.

XI. Prüfung auf die fixen Bestandtheile des Harns. Der durch Eintrocknen gewonnene Rückstand des Harns wird eingeäschert, der Aschenrückstand in drei Theile getheilt. Der eine desselben mit heissem Wasser ausgelaugt, der andere dagegen mit heissem Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist. Der dritte Theil wird reservirt. Es werden also erhalten:

1) eine saure Lösung;
2) eine wässrige Lösung.

A. Untersuchung der sauren Lösung auf:

a) schwefelsaure Salze mittelst Chlorbaryumlösung;

b) Chlormetalle mittelst Silbernitratlösung. Der Chlorsilberniederschlag wird durch weiteren Zusatz verdünnter Salpetersäure nicht gelöst;

c) phosphorsaure Salze. Auf Zusatz von Ammonmolybdaenat und Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit entweder gelb oder erzeugt einen gelben Niederschlag, wenn Phosphorsäure gegenwärtig ist; auch kann man einer Probe essigsaures Natron und einige Tropfen Essigsäure und dann 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung zusetzen. Ein dadurch entstehender gelblich weisser, gelatinöser Niederschlag giebt Phosphorsäure an.

d) Eisen. Eine Probe mit Schwefelcyankaliumlösung versetzt giebt durch eine rothe Färbung Eisen zu erkennen.

e) Kalkerde und Magnesia. Ein grösserer Theil der sauren Lösung wird im Ueberschuss mit essigsaurem Natron und oxalsaurem Ammon versetzt.

Es wird die Kalkerde als oxalsaures Salz abgeschieden, das bei Gegenwart von Eisen nicht weiss, sondern etwas gelblich erscheint. Die Flüssigkeit wird durch Filtration von dem Kalkniederschlage gesondert, mit etwas phosphorsaurem Natron und dann mit Aetzammon im Ueberschuss versetzt. Die Magnesia wird dadurch als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt.

B. Untersuchung der wässrigen Lösung (XI., 2). Diese geschieht erst, nachdem man sich durch Versuch überzeugt hat, dass sie weder Kalk- noch Magnesia-Salze enthält. Beide Erden müssten zuvor daraus entfernt werden, ehe man sie auf Natron und Kali prüft. Man fällt zuerst die Kalkerde mit kohlensaurem Ammon und aus dem Filtrat die Magnesia durch Aetzammon und phosphorsaures Ammon. Nachdem dies geschehen, wird die Flüssigkeit eingedampft und bis zur Verjagung der Ammonsalze erhitzt.

a) Natron. Ein Theil der Lösung wird eingetrocknet oder der bereits vorhandene trockene Rückstand an der Oese eines Platindrathes in der Weingeistflamme oder der inneren Löthrohrflamme geprüft. Eine gelbe Farbe der Flamme zeigt Natron an.

b) Kali. Die Lösung mit Platinchloridlösung versetzt, giebt einen gelben Niederschlag, wenn sie Kali enthält. Hatte man wegen der Fällung von Kalkerde und Magnesia Ammonsalze in die Lösung gebracht, so löst man den oben (sub XI. B.) durch Erhitzen erhaltenen Rückstand in Wasser und prüft mit Platinchlorid.

XII. Untersuchung des (nach XI.) reservirten Aschentheils auf Jod. In einem Porzellantiegelchen wird er mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure gemischt und ein porzellanener Deckel darüber gedeckt, dessen innere Fläche mit Stärkekleister bestrichen ist. Abgeschiedenes Jod färbt den Kleister mehr oder weniger violett.

Man kann Jod auch im Harne direct nachweisen, wenn man 1 CC. Harn, 0,5 Gm. Manganhyperoxyd und 10 Tropfen conc. Schwefelsäure in einen kurzen Reagircylinder giebt, in die Oeffnung mittelst eines Korkes einen mit Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen einklemmt und einige Zeit bei Seite stellt.

XIII. Zur Prüfung auf Phenylsäure gehören sehr grosse Mengen Harn. Essigsäure, Buttersäure und Benzoësäure finden sich nur im gefaulten Harn. Der Inosit begleitet zuweilen Albumin oder Harnzucker. Ebenso sind Leucin und Tyrosin seltene, bei acuter Leberatrophie aber gewöhnliche und reichlich vorhandene Bestandtheile des Harns. Man sammelt sie (nach *Hoppe-Seyler*), indem man den (vom Albumin befreiten) Harn mit Bleiessig fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann im Wasserbade zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Weingeist auskocht. Der Weingeist löst das Leucin, nicht das Tyrosin. Letzteres wird mit Aetzammon oder kochendem Wasser gelöst und in Krystalle verwandelt.

Um Chloroform im Harn aufzufinden und quantitativ zu bestimmen, treibt man durch den Harn einen Luftstrom, welchen man durch eine rothglühende Porzellanröhre leitet. Hier zersetzt sich das Chloroform. Das Chlor desselben wird beim Durchgang durch einen *Liebig*'schen mit Silbernitratlösung gefüllten Kugelapparat einen Chlorsilberniederschlag erzeugen, aus dessen Gewicht sich die Menge des Chloroforms berechnen lässt.

XIV. Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Harnbestandtheile. Diese hat ihre Schwierigkeiten, da beim Eindampfen und Eintrocknen des Harns mehrere Bestandtheile Zersetzungen erleiden, und dabei flüch-

tige Producte entstehen. Nach *Neubauer* hat die während des Abdampfens bei 100° C. hervortretende Ammonentwickelung seinen Grund darin, dass der Harnstoff durch das saure phosphorsaure Natron theilweise in Kohlensäure und Ammon zerlegt wird und ferner phosphorsaures Natron bei derselben Temperatur mit Ammoniak keine Verbindung eingeht.

In allen Fällen, wo Harn abgedampft wird, geschehe es im Wasserbade und nur bei einer Temperatur, welche 60° C. wenig übersteigt.

Die Bestimmung der Gesammtmenge der Harnbestandtheile ist also auf dem gewöhnlichen Wege eine sehr schwierige. Das specifische Gewicht giebt nur annähernde Resultate, da der Harn nicht allein in seiner Zusammensetzung complicirt, vielmehr auch sehr verschieden ist, dennoch wählt man gern die specifische Gewichtsbestimmung um schneller zum Ziele zu gelangen. Das Resultat ist selbstverständlich nur ein annäherndes, es dürfte in den allermeisten Fällen aber dem Arzte genügen. Das spec. Gew. wird bei 20° C. bestimmt und die zweite und dritte Decimalstelle der Gewichtszahl mit 25 multiplicirt. Es giebt das Product in der ersten Zahl die Ganzen, in den darauf folgenden die Bruchtheile des Procentgehaltes an. Z. B. der Morgens, Mittags und Abends gesammelte Harn eines Menschen habe die spec. Gew. von 1,026; 1,013; 1,016 ergeben. Das mittlere Gewicht, erhalten durch Addition der drei Zahlen und Division der Summe durch 3, ist = 1,0183. Die drei letzeren Zahlen des mittleren spec. Gew. multiplicirt man mit 25. $183 \times 25 = 4575$. Der Procentgehalt an festen Stoffen ist also 4,575.

Harnsedimente. Das Harnsediment sondert man durch Absetzenlassen, Klarabgiessen des Harns, Auswaschen mit kaltem Wasser und Sammeln in einem Filter und untersucht es direct mit dem Mikroskop. Ein Harnsediment findet man hier entweder als ein krystallinisches (bestehend aus Harnsäure, Cystin, Hippursäure, Tyrosin, Kalkoxalat, Ammon-Magnesiaphosphat, Kalkphosphat), oder als ein amorphes (bestehend aus Uraten der Alkalien, basischen Phosphaten der Erden), oder als ein aus organischen Gebilden, wie Epithelien, Schleim- und Eiterzellen, Blutzellen, Samenfäden, Harnsarcinien, Fadenpilzen etc., bestehendes, oder als complicirtes Sediment, d. h. aus allen drei vorbemerkten Sedimentformen bestehendes. Wird das Sediment mit Wasser, welches mit Essigsäure stark sauer gemacht ist, aufgekocht, so lösen sich die Phosphate, nicht aber Kalkoxalat und Harnsäure.

A. Ein Theil des Sediments wird mit verdünnter Salzsäure übergossen (dabei beobachtet), gelind erwärmt und einige Stunden bei Seite gestellt. Die Flüssigkeit wird dann durch Filtration vom Ungelösten getrennt.

a) Harnsäure ist ungelöst geblieben. Sie findet sich frei und meist als saures harnsaures Natron in den Sedimenten saurer Harne. Ihre Anwesenheit wird durch die Murexidprobe (s. S. 463) erkannt. Harnsäuresedimente entstehen beim längeren Stehen des Harnes, fehlen aber im Harn bei Rheumatismus, Gicht, acuten Fiebern selten. Ein Harn, welcher

ein reichliches Harnsediment bildet, reagirt gewöhnlich stark sauer und ist von gesättigter Färbung. Harnsäuresediment ist meist von gelber Farbe und sandig anzufühlen.

b) Kohlensaure Kalkerde. Diese ist gegenwärtig, wenn beim Uebergiessen des Sediments mit Chlorwasserstoffsäure ein Aufbrausen erfolgt.

c) Die (sub *A.*) erhaltene salzsaure Lösung wird mit Aetzammon im Ueberschuss versetzt. Es fallen daraus aus: phosphorsaure und oxalsaure Kalkerde, phosphorsaure Ammon-Magnesia.

1) Oxalsaure Kalkerde. Der (sub *A. c.*) erhaltene Niederschlag wird gesammelt und mit verdünnter Essigsäure macerirt oder schwach erwärmt. Dadurch werden die Phosphate gelöst, oxalsaure Kalkerde bleibt aber ungelöst zurück. Getrocknet und schwach geglüht wird sie in Kalkcarbonat verwandelt und als solches geprüft.

Kalkoxalat ist in den Sedimenten meist von Uraten begleitet. Es sedimentirt in Harnen von jeder Reaction. Oxalurie nennt man den Krankheitszustand, in welchem Kalkoxalat in sehr reichlicher Menge aus dem Harne abscheidet. Der oxalurische Harn ist dunkelfarbig und hat einen Geruch, erinnernd an Reseda oder Hagebutten.

2) Phosphorsaure Kalkerde. Die vorstehend (sub *A.*, *c*, 1) erhaltene essigsaure Lösung wird mit Ammon nur soweit neutralisirt, dass sie schwach sauer reagirt und nun mit einer Lösung des oxalsauren Ammons versetzt. Dadurch wird die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde abgeschieden.

3) Phosphorsaure Ammon-Magnesia. Filtrirt man nun die vorstehende Flüssigkeit von dem gefällten oxalsauren Kalke (sub *A.*, *c*, 2) ab und versetzt sie mit Aetzammon, so fällt die phosphorsaure Ammon-Magnesia heraus.

Wenn der Harn zu faulen beginnt, so setzt er auch Ammonmagnesiaphosphat ab, jedoch sedimentirt es bereits in dem Harne der an Krankheiten der Blase und des Rückenmarks Leidenden, welcher alkalisch oder neutral ist, begleitet von organisirten Gebilden wie Eiter, Schleim etc.

d) Schwefelsaure Salze. Die (sub *A.*) erhaltene saure salzsaure Lösung wird bei Gegenwart von Sulfaten durch Chlorbaryum weiss getrübt oder gefällt.

e) Ammon. Ein anderer Theil des abgewaschenen Harnsediments wird mit Aetzkalilauge übergossen. Eine Ammonentwickelung lässt entweder die Gegenwart phosphorsaurer Ammon-Magnesia oder des sauren harnsauren Ammons vermuthen. Beide Verbindungen trifft man meist in den Sedimenten alkalischer Harne.

1) Saures harnsaures Ammon. Das gewaschene Harnsediment wird mit ungefähr der 100fachen Menge destillirtem Wasser aufgekocht. Es wird saures harnsaures Ammon gelöst. Die heiss filtrirte Lösung eingedampft oder concentrirt giebt auf Zusatz von Aetzkalilauge Ammon aus. Reines Ammonuratsediment verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech beinahe vollständig.

2) Die phosphorsaure Ammon-Magnesia ist bereits unter *A.*, *c*, 3) gefunden.

f) Saures harnsaures Natron. Die sub *A.*, *c.* nach dem Ausfallen der Erdsalze mittelst Aetzammons erhaltene, durch Filtration gesonderte Flüssigkeit enthält Natron als Chlornatrium. Sie wird mit kohlensaurem Ammon alkalisch gemacht, nöthigenfalls nochmals filtrirt, eingedampft und bis zur Verjagung der Ammonsalze erhitzt. Der Rückstand ist Chlornatrium, erkennbar durch die intensive gelbe Färbung der Weingeistflamme oder der äusseren Löthrohrflamme. War Harnsäure vorher gefunden, so war dieselbe sicher mit Natron verbunden vorhanden.

g) Cystin. Ein Theil des Harnsediments wird mit verdünnter Essigsäure macerirt, auf ein Filter gebracht, mit Wasser abgewaschen, hierauf mit Aetzammonflüssigkeit geschüttelt, welche Cystin löst. Die ammoniakalische Lösung wird abgesondert, daraus mit Essigsäure das Cystin gefällt, dieses gesammelt und nun in einem Probirröhrchen mit einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkalilauge gekocht. Der Schwefelgehalt des Cystins bewirkt die Abscheidung von braun oder schwarz gefärbtem Schwefelblei. Besteht ein Sediment nur aus Cystin, so verbrennt es beim Erhitzen auf Platinblech mit blaugrüner Flamme unter Ausstossung eines an Blausäure erinnernden Geruchs. Es ist sowohl in Salzsäure, als auch in Aetzammon (nicht in Ammoncarbonat) löslich. Das Cystin ist stets vom Tyrosin begleitet. Cystinhaltiger Harn soll eine grünliche Farbe und trotz saurer Reaction einen stinkenden Geruch haben.

h) Hippursäure. Hippursäuresedimente trifft man sehr selten an, werden aber mitunter nach reichlichem Genusse süsser und saurer Früchte beobachtet. Der betreffende Harn reagirt stark sauer.

Uebersicht der Reactionen zum Zweck der Untersuchung der Harnsedimente (nach *Sorré*).

A. Das Sediment löst sich in der Wärme . . . . **Harnsaure Salze.**

B. Das Sediment löst sich nicht in der Wärme.

- **I.** Es enthält pulvrige Körner, welche
  - röthlich gelb sind, auf der Flüssigkeit schwimmen oder am Boden lagern oder an den Wänden hängen und die Murexid-Reaction geben; — **Harnsäure.**
  - im Schleime suspendirt oder andern Absätzen beigemengt sind, und wie glänzende, spiegelnde Punkte aussehen — **Dreibasisch phosphorsaures Natron.**
- **II.** Es besteht aus matten pulverigen Materien, welche sich erst binnen 12—24 Stunden mehr oder weniger vollständig abgeschieden haben.
  - a. Es ist weisslich
    - 1. Keine Veränderung durch Aetzkali; mit destillirtem Wasser gewaschen, löst es sich in Essigsäure auf
      - α. Ohne Gasentwicklung — **Erdiges Phosphat (normal).**
      - β. Mit schwacher Gasentwicklung — **Kohlensaurer Kalk.**
    - 2. Giebt mit Aetzkali die Reaction auf Eiter; der Harn enthält Albumin . . . . . . — **Eiter.**
  - b. Es ist rothbraun oder oder dunkelbraun; der Harn enthält Haematin und Albumin . . . . — **Blut gemengt mit Epithelium. Schleim? Eiter? Fibrin?**
- **III.** Es bildet eine zusammenhängende gelatinöse Schicht, welche zuweilen die ganze Masse der Flüssigkeit einnimmt; der Harn ist sehr alkalisch und enthält Albumin — **Eiter.**
- **IV.** Es ist wolkig und lagert sich nur schwierig vollständig ab . . . . . — **Blasenschleim (selten Sperma).**
- **V.** Es bildet weissliche in der Flüssigkeit schwimmende Fäden . . . . . — **Product blenorrhagischer Ausflüsse.**
- **IV.** Es bildet graubräunliche klebrige zusammengehäufte Massen in bluthaltigem Harne — **Geronnenes Fibrin.**

Mikroskopische Untersuchung des Harns und der Harnsedimente. Man bringt einen Tropfen des Harnsediments, nachdem man den Harn behutsam decanthirt hat, auf das Objectgläschen, bedeckt mit dem Deckglase und prüft. Hat man das Sediment durch Filtration gesondert, so darf man es nicht mit einem scharfen Instrument vom Filter nehmen, sondern, nach Anfeuchtung mit einem Tropfen Wasser, mittelst eines abgerundeten Glasstabes, damit es nicht mit Papierfasern vermischt werde. Das Sediment kann amorphe, krystallisirte und organische Substanzen enthalten.

A. Organische Substanzen:

a) Schleimgerinsel (im sauren Harn) bildet Streifen, die aus reihenförmig geordneten äusserst kleinen Körnchen zusammengesetzt sind. Diese Streifen sind nicht mit den Harncylindern zu verwechseln.

b) Schleimkörper, in jedem Harn enthalten, als Absonderungsproduct der Schleimhäute des uropoëtischen Systems, untermischt mit den Epithelialzellen (den Zellen der Oberhaut) der Schleimhaut. Sie bilden runde, stark granulirte, farblose, einzelne oder wie Blasen aneinanderhängende und grössere Flächen ausfüllende Körperchen mit einem oder mehreren Kernen.

c) Blutkörperchen. Kreisrunde, etwas biconcave, durchsichtige farblose oder gelbliche Scheiben mit klar hervortretendem Kugelschatten die unter dem Einflusse des Wassers die Gestalt hyaliner sphärischer Bläschen annehmen. Lässt man etwas concentrirte Glaubersalzlösung zwischen Objectglas und Deckglas treten, so tritt eine Contraction der Blutkörperchen ein, der Schatten tritt näher an die Ränder der Scheiben, die Ränder gestalten sich allmälig verzerrt, eckig, zerrissen, gezackt, gekerbt.

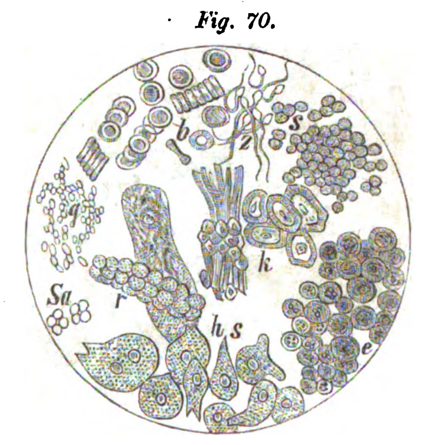
Sind bereits die Blutkörperchen zerstört, so ist noch Eiweiss vorhanden, welches, vorsichtig mit Essigsäure coagulirt, gewöhnlich bei Gegenwart von Blut ein mehr oder weniger braunrothes, beim Trocknen fast schwarzes Gerinsel giebt.

d) Eiterkörperchen sind schwierig von den Schleimkörpern zu unterscheiden. Sie erscheinen als runde, mattgranulirte Bläschen mit einem Kern, der häufig 2, 3 bis 4 mal gespalten oder hufeisenförmig oder länglich ist. Die Conturen sind öfter matt als scharf hervortretend. Unter Einwirkung verdünnter Essigsäure quellen die Eiterkörperchen stark auf, das granulirte Ansehen verschwindet, sie werden hyalin und die vorerwähnten Kerne treten sichtbarer hervor.

Zur Bestimmung des Eiters im Harne lässt man diesen absetzen und decanthirt die Flüssigkeit sorgfältig von dem Bodensatze. Von diesem letzteren giesst man circa 6—10 Gm. in ein Becherglas, giebt dazu einige Stückchen (1,5—2 Gm.) Aetzkali und rührt um. Eiter gerinnt hierbei zu einem zusammenhängenden durchscheinenden rotzartigen Klumpen. (Schleim löst sich zu einer dünnen Flüssigkeit mit darin schwimmenden Flocken.) Die Abwesenheit von Eiweiss in einem Harn schliesst die Gegenwart des Eiters aus, weil das eiweisshaltige Serum des Eiters den Harn nothwendig eiweisshaltig macht.

e) Harncylinder, Epithelialzellen. Epithelialüberzüge aus den *Bellini*'schen Röhrchen erscheinen als grössere cylindrische oder raupenähnliche Schläuche, die Epithelialzellen dagegen aus dem Nierenbecken und Ureteren bilden kleinere sackförmige geschwänzte oder keulenförmige oder spindelförmige Schläuche. Blasenepithel erscheint in langen sackförmigen, äusserst durchsichtigen Schläuchen, welche gewöhnlich nur an dem einen Ende trübe oder mit Körnern gefüllt zu sein scheinen und nichts raupenförmiges an sich haben oder keine raupenförmige Gliederung zeigen. Andere Formen sind lang bandartig mit zerrissenem Rande.

Fig. 70.



s Schleimkörperchen, *b* Blutkörperchen, *e* Eiterköprerchen, *hs* Zellen der Blasenschleimhaut, *k* krebsartige Absonderungen, *r* Harncylinder mit Eiterkörperchen, *Sa* Sarcinie, *Z* Spermazoïden. 200—400fache Vergr.

f) Spermatozoïden (Samenfädchen) machen sich bei 300 bis 500facher Vergrösserung durch die froschlarvenähnliche Form kenntlich, nämlich durch eine kugelige Form mit einem spitz zulaufenden Schwanze. Im frischen Harne sind sie sehr beweglich. Beim längeren Stehen des Harns hört ihre Bewegung auf und der Schwanz legt sich ösenförmig oder spiralig an den sphärischen Theil.

g) Krebsmaterie neben Eiterkörperchen, verschieden gestaltete Substanzmassen, mit Zellen mehr oder weniger bedeckt.

h) Gährungspilze, Fadenpilze, Vibrionen finden sich, wenn der Harn in den Gährungsact eingetreten ist.

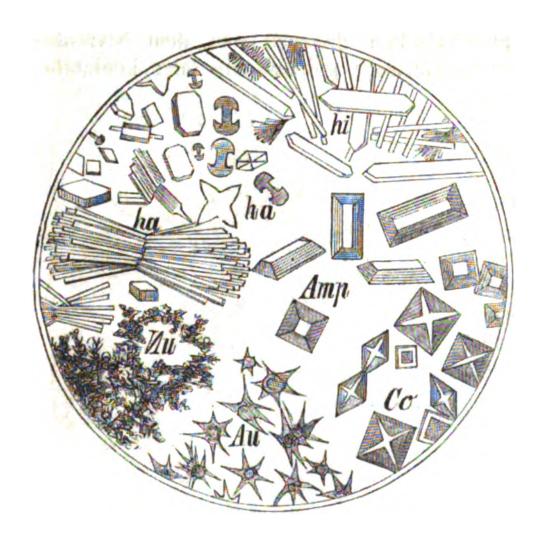
B. Krystallisirte Substanzen:

a) Harnsäuren. Man bringt das Sediment allein oder mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert auf das Objectglas.

1) Hippursäure bildet aus kaltem Harne allmälig ausgeschieden weisse halbdurchsichtige rhombische vierseitige Prismen und Säulen, an den Enden in 2 oder 4 Flächen auslaufend.

2) Harnsäure nimmt verschiedene Formen an. Sie bildet bald rhombische, glatte, durchsichtige, bald orange-bräunliche gelbgefärbte Tafeln, bald mit abgerundeten stumpfen Winkeln, bald mit spindelförmigen Verlängerungen. Aus der alkalischen Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure auf dem Objectglase abgeschieden, bildet sie mitunter Dumbells (kurze Stränge mit pilzhutförmig erweiterten Enden). Bald nimmt die Harnsäure die Form von Wetzsteinen an, bald vereinigt sie ihre Prismen zu besenähnlichen Büscheln, von denen gemeinlich zwei mit ihrer Basis zusammenhängen.

Fig. 71.



Salze des Harnes, 200—400fache Vergr.
hi Hippursäure, *ha* Harnsäure, *Nu* saures Natronurat, *Au* saures Ammonurat, *Co* Kalkoxalat, *Amp* Ammonmagnesiaphosphat (Tripelphosphat).

b) Saures harnsaures Natron bildet unregelmässige Gruppen u. Anhäufungen äusserst kleiner grützlicher Körnchen.

c) Saures harnsaures Ammon bildet stechapfelähnliche Formen, kleine runde, mit Dornen oder Spitzen besetzte, einzelne oder in Gruppen zusammenliegende Körperchen.

d) Phosphorsaure Ammon-Magnesia (Tripelphosphat) tritt in meist rhombischen, sargdeckelähnlichen Krystallchen auf, welche sich von ähnlichen Formen der oxalsauren Kalkerde dadurch unterscheiden lassen, dass sie sich leicht in Essigsäure auflösen.

e) Oxalsaure Kalkerde findet sich im Harnsediment in Gestalt kleiner durchsichtiger, quadratoctaëdrischer Krystalle, welche eine Aehnlichkeit mit den Briefcouverten haben. Man hat dieses Kalksalz auch schon in sanduhrförmigen Krystallchen gefunden.

C. Amorphe Massen sind gemeinlich phosphorsaure Kalkerde.

D. Fett. Es findet sich häufig in den amorphen Sedimentmassen. Es bildet platte Scheibchen mit dunklen, mehr oder weniger unregelmässigen Conturen und mit starkem Lichtbrechungsvermögen. Oft sieht man zwei Fettscheibchen zusammenfliessen, was bei den Fettzellen nicht stattfindet. Diese sind runde glatte, durch gegenseitigen Druck mitunter polyedrische Körperchen, bei durchfallendem Lichte mit scharfen dunklen Conturen, bei auffallendem Lichte am Rande silberglänzend, in der Mitte weisslich.

Analyse der Harnsteine und des Harngrieses. Harnsteine und Harngries sind nur durch ihre Formbeschaffenheit von einander unterschieden. Die Harnsteine bestehen entweder aus einer homogenen Masse, oder sie bestehen aus mehreren Schichten oder concentrischen Schichtungen chemisch und physikalisch verschiedener Substanzen, haben einen Kern, um welchen die Ablagerung stattfand, oder sie haben eine Höhlung, indem der ursprüngliche Kern ein Schleimpartikel war, der aber vertrocknete. Der Durchschnitt giebt davon Kenntniss und es wird versucht die Schichten zu

trennen, um auf die chemische Zusammensetzung der einen oder der anderen zu prüfen. Kleine Schabsel unter das Mikroskop gebracht geben oft genügenden Aufschluss. Pseudoharnconcremente kommen auch vor, da mancher Hypochondrist die im Nachtgeschirr etwa gefundenen, durch Zufall hineingekommenen Steinchen für Harnsteine hält. Harngries wird, wie er ist oder zerrieben, stets vor der chemischen Untersuchung mikroskopisch geprüft.

Bestandtheile können sein: kohlensaure, phosphorsaure, oxalsaure Kalkerde, phosphorsaure Ammon-Magnesia, Harnsäure und ihre sauren Salze, harnige Säure oder Xanthin, Cystin, Fibrin, Schleim, Urostealith nebst unwesentlichen Mengen Thonerde, Kieselsäure etc.

Nachdem das Untersuchungsobject hinreichend optisch geprüft ist, wird es zerrieben, mit etwas kaltem destill. Wasser abgewaschen, getrocknet und nun eine Probe:

A. auf Platinblech über der Weingeistflamme eingeäschert. Bleibt kein oder nur ein unbedeutender Aschenrückstand, so können vorhanden sein:

Harnsäure Saures harnsaures Ammon Xanthin	verbrennen ohne Flamme,
Cystin Urostealith Fibrin	verbrennen mit Flamme,

ausserdem aber noch, wenn ein bedentender Aschenrückstand blieb, die sub *B.* angeführten Stoffe.

Cystin verbrennt mit einer bläulichen, bald verlöschenden Flamme unter Ausscheidung eines Geruchs nach Schwefel und verbrennendem Fett.

Urostealith verbrennt mit gelber Flamme und benzoëähnlichem Geruche.

Fibrin mit gelblicher Flamme und dem Geruche nach verbrannten Haaren.

a) Ammon. Eine kleine Menge des zerriebenen Untersuchungsobjects wird in die Mitte eines Uhrgläschens, welches auf schwarzes Papier gestellt ist, gebracht und mit etwas Aetzkalilauge angefeuchtet. Die Nebel um ein mit verdünnter Salzsäure benetztes Glasstäbchen geben Ammon zu erkennen. Es kann daher saures harnsaures Ammon oder phosphorsaure Ammon-Magnesia gegenwärtig sein.

b) Harnsäure. Die vorstehende sub *a*) vorliegende Probe oder ein anderer Theil der Harnconcretion wird, mit Salpetersäure im Ueberschuss aufgenommen, in ein porzellanenes Schälchen gebracht, eingedampft etc., genug, die Murexidprobe (siehe S. 464) gemacht. Im Falle des Gelingens der Probe ist Harnsäure zugegen, und war auch Ammon vorhanden, so ist saures harnsaures Ammon anzunehmen.

Die Trennung der Harnsäure von dem Ammonsalze geschieht mit



heissem Wasser, worin das Ammonurat löslich ist, weniger aber die Harnsäure.

Steine aus saurem harnsaurem Ammon kommen selten vor und sind gemeinlich klein, weisslich oder gelblichweiss und von erdiger Beschaffenheit. Häufiger kommen Harnsäuresteine vor, welche mehr oder weniger bräunlich, röthlich oder braunröthlich sind. Sie zeigen meist eine glatte Oberfläche und ziemliche Härte.

c) Xanthin. War die Murexidprobe erfolglos, so folgt der Versuch auf Xanthin, indem man den vorstehend (sub *b*) für die Murexidprobe eingedampften Rückstand mit Aetzkalilauge behandelt, welche gegenwärtiges Xanthin mit gesättigt rothgelber Farbe auflöst.

Guanin ist zwar noch nicht in den menschlichen Harnconcretionen aufgefunden, giebt aber eine ähnliche Reaction.

Harnconcremente aus Xanthin sind selten, meist mehr oder weniger braun, hart, nehmen beim Reiben Wachsglanz an und bestehen meist aus concentrischen, leicht brennbaren, amorphen Schichten. Xanthin verbrennt ohne Flamme.

d) Cystin. Eine Probe der Harnconcretion wird in Aetzkalilösung gelöst, mit etwas Bleiessig versetzt und gekocht (oder wie sub *A*. *g* angegeben behandelt). Ein schwarzer Niederschlag oder eben solche Trübung rührt von Schwefelblei her, wodurch die Gegenwart des Cystins angezeigt ist.

Cystinsteine kommen selten vor. Sie sind mattgelb, glatt, auf dem Bruche krystallinisch und fettglänzend. Sie sind ferner weich und lassen sich leicht schaben. Cystin verbrennt mit bläulicher Flamme (siehe oben).

e) Urostealith ist beim Erhitzen und Verbrennen durch die gelbe Flamme und den benzoëähnlichen Geruch zu erkennen. Eine Probe des Concrements wird mit Aether behandelt, welcher Urostealith auflöst, die ätherische Lösung abgedunstet und der trockene amorphe Rückstand allmälig erhitzt. Färbt er sich hierbei violett, so ist die Gegenwart des Urostealiths gesichert.

Urostealithconcretionen kommen äusserst selten vor. Frisch sind sie weich und elastisch, getrocknet spröde, hart, lichtbraun bis schwarz, beim Erwärmen werden sie weicher, beim weiteren Erhitzen schmelzen sie ohne zu zerfliessen, blähen sich auf und entwickeln den bemerkten benzoëähnlichen Geruch.

f) Fibrin (Proteïnsubstanzen, aus Blutcoagulationen entstanden) ist in Aetzalkalilösungen auflöslich und wird aus dieser Auflösung durch Säuren gefällt. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether unlöslich, ferner ohne Krystallisation und verbreitet beim Verbrennen einen Horngeruch.

B. Die Harnconcretion ist entweder unverbrennlich oder sie hinterlässt stark geglüht einen Rückstand. In diesem Falle können darin vorhanden sein: kohlensaure Kalkerde, oxalsaure Kalkerde, phosphorsaure Kalkerde, phosphorsaure Ammon-Magnesia, harnsaure Salze mit fixer Base.

Die Prüfung auf diese Stoffe wird ganz so ausgeführt wie sub XI. angegeben ist.

Kohlensaure Kalkerde findet sich in den Concretionen meist mit phosphorsauren Erden, selten allein. Oxalsaure Kalkerde ist dagegen häufig und bildet blasse glatte, dabei kleine (Hanfsamensteine) oder grössere warzige rauhe bräunliche Körper (Maulbeersteine). Phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Ammon-Magnesia finden sich gemeinlich neben einander.

Fleisch der Hausthiere, welches als Nahrungsmittel dient. Ein solches Fleisch umfasst alle Weichtheile des thierischen Körpers, hauptsächlich aber das Muskelfleisch, umgeben oder durchwachsen von Knochen, Sehnen, Fett. Die nähere Zusammensetzung des Fleisches ist eine sehr verschiedene und abhängig von Art, Race, Alter, Ernährungszustand. Ein Rindfleisch zweiter Qualität besteht durchschnittlich in Procenten aus 17 Muskelfasern, 4 Fett (im Zellgewebe), 70 Wasser, 9 Knochen. Das fettfreie Muskelfleisch bester Qualität besteht durchschnittlich aus 28 Proc. festen Stoffen und 72 Proc. Feuchtigkeit. Jene 28 Proc. fester Stoffe bilden 20 Proc. Fleischfaser, 5 Proc. Fleischalbumin und Gluten und 3 Proc. andere Stoffe wie Salze der Alkalien, freie Säuren.

Das Fleisch schlecht genährter Thiere ist um 6—10 Proc. wasserhaltiger als das Fleisch gutgenährter Thiere. Das Fleisch der Vögel ist ärmer an Wasser, aber reicher an Albumin, Leimsubstanz und extractiven Stoffen als das Fleisch der Säugethiere. Das Fleisch der Fische ist besonders reich an Wasser.

Das Fleisch pflegt man oft als weisses und rothes Fleisch zu unterscheiden. Weisses oder hellfarbiges Fleisch liefern Tauben, Hühner, Kälber, Fische, rothes liefern Rind, Schaf, Schwein, Wildpret. Das rothe Fleisch enthält grössere Mengen Blutfarbstoff, Eisen, Kreatin etc.

Der Gesundheit schädlich oder giftig erweist sich altes verdorbenes Fleisch, auch das Fleisch einiger Vögel, welchen giftige Substanzen als Nahrung dienten, dann aber besonders das Fleisch kranker Thiere. In letzterer Beziehung sind eine Menge Vergiftungen mit letalem Ausgange vorgekommen. . Ferner schliesst das finnige Fleisch der Rinder und Schweine die Bedingungen der Bandwurmbildung ein, und trichinöses Schweinefleisch muss als ein höchst giftiges Fleich erachtet werden.

Die Fleischschau ist nur dann von Erfolg begleitet, wenn sie während des Schlachtens oder alsbald nach dem Schlachten des Hausthieres vollzogen werden kann. Alsdann lassen sich die Beobachtungen über den Gesundheitszustand, Ernährung, Alter etc. mit Sicherheit ausführen.

Bei der Fleischschau bereits geschlachteter und zerlegter Thiere beachte man 1) den Geruch, 2) die Farbe, 3) das Brustfell und 4) das Bauchfell. Die beiden letzteren müssen vorhanden sein und sich in einem normalen Zustande befinden; man pflegt häufig die Zeichen, aus welchen man erkennt, dass das geschlachtete Thier an einer Krankheit gelitten hat, durch Beschaben und Abkratzen zu beseitigen. Das bekannte, von den Schlächtern vielgeübte Aufblasen des Fleisches involvirt einerseits eine

Täuschung und sollte polizeilich verboten werden, andererseits dient die eingeblasene Luft dazu, die Disposition des Fleisches zum Verderben zu vermehren.

Bei der Fleischschau ist ferner Temperatur und Witterung und der Einfluss dieser Agentien auf das Fleisch zu beachten, denn die Kälte macht z. B. das Fleisch eines Thieres, welches wassersüchtig war, fest und scheinbar normal, ebenso das Fleisch der Schafe, welche an Bleichsucht (Fäule) litten. Dieses Fleisch ist bei gewöhnlicher Temperatur blass, schlaff und mit Feuchtigkeit überladen. Dass die Consistenz des Fettes von der Temperatur beeinflusst wird, ist eine bekannte Sache. Das Fleisch cachectischer Thiere giebt mit Wasser gekocht eine fade schmeckende, weisslich trübe Brühe und ein schlaffes, klebriges oder auch lederartiges, zähes, geschmackloses Fleisch; gebraten ist es zähe, faserig und geschmacklos.

Letheby gab seiner Zeit eine kurze Charakteristik des Fleisches gesunder und kranker Thiere, welche ich hier mittheile. *Letheby* sagt: Das gesunde Fleisch ist nie rosafarben, blass oder dunkelpurpurfarben. Das gute Fleisch bietet auf der Schnittfläche einen marmorirt-adrigen Anblick in Folge der Verästelung der kleinen intercellularen Fettgewebeadern. Das Fettgewebe ist hart und fest, nie feucht, dagegen ist es am kranken Fleiche weich, wässrig wie Gallerte oder wie gekochtes Pergament. Beim Berühren oder Drücken des gesunden Fleisches mit dem Finger fühlt dieses sich fest und elastisch an und beschmutzt die Finger mit Saft. Das ungesunde Fleisch dagegen ist weich und oft auch wässrig feucht wie das Serum, welches daraus ausfliesst.

Das gesunde Fleisch hat einen schwachen, aber nicht unangenehmen Geruch, das kranke Fleisch dagegen theilt dem Messer, womit man es durchsticht, einen weichlichen, faden oder einen cadaverösen Geruch mit, der besonders hervortritt, wenn man das Messer vorher mit heissem Wasser übergossen hat.

Das Fleisch guter Qualität verträgt die Kochung, ohne hart zu werden und ohne viel an seinem Gewicht zu verlieren, nicht so das kranke Fleisch wegen der grossen Menge Serum und des Verhältnisses des gelatinösen Intercellulargewebes, welches das Fettgewebe und die wirkliche Muskelsubstanz überwiegt. Während gesundes Fleisch bei 104° getrocknet 69—70 Proc. an Gewicht verliert, steigt dieser Verlust bei dem ungesunden Fleische auf 75—80 Proc. Der Saft des gesunden Fleisches ist ferner schwach säuerlich und enthält einen Ueberschuss von Phosphaten, das ungesunde Fleisch ist oft alkalisch. Unter dem Mikroskop erscheint die Muskelfaser des gesunden Fleisches gut begrenzt mit ihren Querstreifen, dagegen sind an der Muskelfaser des ungesunden Fleisches diese Querstreifen wenig hervortretend und man beobachtet daran zarte Körper, welche man für Psorospermien hält.

R i n d f l e i s c h. Das Fleisch eines während eines Anfalles von B l ä h- oder T r o m m e l s u c h t geschlachteten Rindes ist an dem eigenthümlichen Geruche von gährendem Malze oder an einem säuerlich-weingeistigen Geruche zuer kennen. (?) — Das Fleisch einer bald nach dem K a l b e n oder während

des Geburtsgeschäftes geschlachteten Kuh ist frisch gewöhnlich weicher als gutes Rindfleisch und vom Geruch der in den Säuerungsact eintretenden Milch, kurze Zeit mit der Luft in Berührung wird es jedoch fester und der Geruch schwindet. — Das Fleisch übertriebener oder durch Stoss und Schlag malträtirter Rinder hat im ersteren Falle einen starken Geruch, die serösen Häute sind oft mit Blut injicirt und in den grösseren Gelenkfugen findet sich eine blutartige Flüssigkeit. Im anderen Falle findet man auf der von der Haut bedeckt gewesenen Fläche Sugillationen oder Eiterhöhlen, zwischen den Muskellagen Blutanhäufungen. — Dieses und das übrige vorbemerkte Fleisch wird nicht als ungesund angesehen, dagegen sind folgende Rindfleischarten als unbedingt gesundheitsschädliche Nahrungsmittel anzunehmen:

Fleisch von hoch perlsüchtigem (tuberculösem oder an Franzosen leidendem) Rinde ist blass und fest und ermangelt mehr oder weniger der Fettlager in den Netzen, zwischen den Muskelfasern und an anderen Stellen, wo bei dem gesunden Rinde Talg vorhanden ist. Auf der freien inneren Fläche des Bauchfells, dem Netz und Gekröse, auf Brusthaut und Mittelfell, auch wohl den Lungen, der Leber und den Nieren findet man einige oder viele und dann in Gruppen gehäufte, oft traubenartig zusammenhängende, hirsekorngrosse Knötchen von blasser oder dunkeler Färbung. Im gelinderen Stadium der Krankheit ist das Talg gelblich, starr und bildet kleinere Agglomerate in den Maschen des Zellgewebes. Der Genuss dieses Fleisches kann Tuberculosis erzeugen, ist also sehr schädlich. — Das Fleisch von Rindern, welche an Milzbrand erkrankten, nimmt sehr bald einen starken widrigen Geruch an, welcher deutlich ammoniakalisch ist. Das Zellgewebe des Fleisches ist von einer gelblichen Flüssigkeit erfüllt und hier und da finden sich schwärzliche oder schwarze Brandflecke. Die Milz ist mehr oder weniger dunkelbraun, innerlich fast schwarz, erfüllt mit schwarzem schäumendem Blute; Lungen und andere Organe tragen die Zeichen eines Entzündungszustandes. — Das Fleisch des von Löserdürre (Rinderpest, Typhus) ergriffenen Rindes ist oft von dunkelbrauner Farbe. — Im Allgemeinen ist das Fleisch des Rindes als ungesund und gleichsam als giftig zu erachten, wo die Lungen desselben äusserlich oder innerlich einen anormalen Zustand aufweisen oder wo das Fleisch beim Einschneiden eine seröse Flüssigkeit leicht von sich giebt.

Rindfleisch findet man zuweilen mit Blasenwürmern behaftet, von denen nur der *Cysticercus cellulosae* (Schweinefinne) zur Vorsicht mahnt, da derselbe in den Verdauungswegen des Menschen zum Bandwurm auswächst. Das betreffende Fleisch ist gut gekocht nicht mehr schädlich, roh genossen wird es natürlich stets eine Ursache der Bandwurmerzeugung sein. (Vergl. unter Schweinefleisch.) Diejenigen Knötchen auf Zunge und Zahnfleisch des Rindes, welche zu schwarzen, faulig riechenden Blasen werden, hat man ebenfalls mit dem Namen „Finnen" belegt. Das Fleisch der damit behafteten Rinder ist jedenfalls verdächtig.

Hammelfleisch, Schaffleisch, ist als ein ungesundes und schädliches Nahrungsmittel zu betrachten, wenn es von blasser Farbe ist und beim Durchschneiden mit dem Messer eine gelbe seröse Flüssigkeit

aussickern lässt, welche Tropfen für Tropfen aus dem aufgehängten Fleischstücke niederfällt. Das auf den Markt gebrachte Hammelfleisch stammt häufig von kranken Thieren, wird jedoch für den Gebrauch weniger beanstandet, weil es nie roh, sondern stets gekocht oder gebraten genossen wird.

Schweinefleisch ist stets einer besonderen optischen Prüfung zu unterwerfen, mag es auch ein gutes Aussehen und den Anschein einer normalen Beschaffenheit zur Schau tragen, weil ein Gehalt an Finnen und Trichinen auf Farbe, Geruch und Geschmack des Fleisches keinen bemerkbaren Einfluss ausübt.

Die Finne (*Cysticercus cellulosae*) ist die Amme des bekannten Bandwurms, welcher Eingeweidewurm kein Einzelthier ist, dessen Glieder vielmehr selbstständige Jndividuen sind, indem diese ihre Nahrung durch die Hautdecke aufnehmen, hermaphroditisch ausgestattet sind und selbstständig unzählige, mit harter Kalkschale versehene, mikroskopisch grosse Eier erzeugen und in sich bergen. Die Bandwurmglieder haben daher die Bezeichnung Proglottiden (erste Entwickelungsstufen) erhalten. Die baumästigen Zeichnungen, welche das blosse Auge an den Bandwurmgliedern erkennt, sind der Eierbehälter mit seinen zierlichen Verästelungen. Wenn die Eier sich vollständig entwickelt haben, löst sich die reife Proglottis ab und wird mit den Faeces aus dem Darmkanal abgeführt. Das Bandwurm-Ei erscheint unter dem Mikroskop als ein braunes kugelig-ovales, von einer dickflüssigen Eiweissschicht umgebenes Körperchen. Gelangen die in und mit den Proglottiden auf irgend einem Nahrungsmittel sitzenden Eier in den Magen und Darmkanal des Schweines (Hundes, Rehes, Rindes), so entwickeln sie sich hier sehr schnell und die Embryonen entschlüpfen der harten Schale in Gestalt kleiner wasserheller Bläschen, an denen das Mikroskop 6 kleine zarte Häkchen erkennen lässt. Wie ein Blutegel vermag sich der Embryo auszudehnen und zusammenzuziehen. Er bleibt nicht in dem Darmkanal, sondern bohrt sich durch die Wände des Darmkanals hindurch und wandert, die Fettschichten umgehend, durch das Zellgewebe der Muskeln nach Lunge, Leber, Herz, Gehirn, Auge etc., und bildet sich hier zur Finne aus. Je nach dem Raume, den die Wohnstelle darbietet, wächst die Finne zu einer verschiedenen Grösse aus, so dass sie bald so gross wie ein Hirsekorn, bald erbsen-, bald bohnengross angetroffen wird. Sie ist also mit blossem Auge zu erkennen. Sie bildet gewöhnlich eine erbsengrosse weisse elliptische Blase mit einem fast viereckigen Kopf, welchen sie hervorstrecken und in die Blase wieder zurückziehen kann. Der Kopf endet in einem doppelten Hakenkranz. Die Finne bewohnt den Körper des Schweines bald in wenigen Exemplaren, bald in unzähliger Menge. *Küchenmeister* zählte z. B. in 10 Grm. Fleisch 70 Finnen. Gelangt eine lebende Finne in den Darmkanal des Menschen, wie beim Genuss rohen finnigen Schweinefleisches, so hakt sich der Kopf derselben an irgend einer Stelle der Darmzotten an und wächst hier zum Bandwurm aus. Der Genuss gut durchkochten, stark gebratenen, auch gut durchräucherten finnigen Schweinefleisches ist unbedingt unschädlich, wenn auch ekelhaft.

Die Trichine lässt sich im Schweinefleisch nur durch das Mikroskop nachweisen.

Die Trichine (*Trichina spiralis*) ist ein lebendig gebärender Rundwurm mit Gehirn und vollkommenem Verdauungsapparat, ein Eingeweidewurm mehrerer warmblütiger Thiere. Entwickelung und Lebenslauf ist im Folgenden kurz angegeben: Die mit dem trichinigen Schweinefleische genossenen Muskeltrichinen verbleiben im Darmkanal und bilden sich daselbst in wenigen Tagen zu geschlechtsreifen Trichinen, Darmtrichinen, aus; es findet die Begattung zwischen männlichen und weiblichen Trichinen statt und nach einer Woche gebären die Weibchen lebendige Junge (Embryonen), welche in die Muskeln überwandern, daselbst wachsen, sich nach zwei bis drei Wochen spiralig einrollen und innerhalb der Fleischfaser einkapseln. Mit der Zeit verkalkt sich die Kapselhülle und die Muskeltrichine verharrt in dieser so lange, bis sie durch Zufall in die Verdauungswege eines anderen Thieres gelangt, wo sie sich in dem Darmkanal zur Darmtrichine ausbildet. Nachdem die Darmtrichine ihre Brut, die sie aus vielen hunderten schalenlosen Eiern erzeugt, abgesetzt hat, geht sie unter.

Fig. 72.

Muskeltrichinen, wandernd und in der Einkapselung begriffen.
s Fleischfaser, *f* Fettbläschen. *sp* Psorospermien.
Circa 50fache Vrgr.

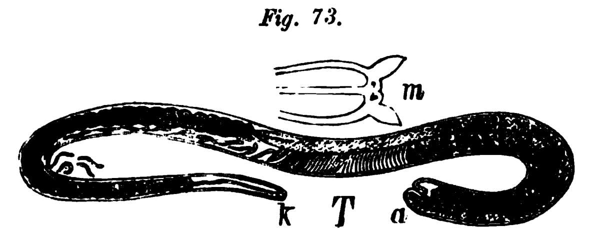
Die weibliche Darmtrichine hat eine Länge von 1 bis 3 Millimeter, die männliche von 0,8 bis 1,5 Millimeter, die Embryonen von 0,08 bis 0,13 Millimeter, die Muskeltrichine von 0,7 bis 1 Millimeter. Die Lebensdauer der Darmtrichinen geht über 6 Wochen nicht hinaus, während die eingekapselte Muskeltrichine Decennien hindurch dauernd und lebenskräftig bleibt.

Die Wanderung der Embryonen in die Muskeln ist eine unausgesetzte, bis ein Hinderniss entgegensteht. Ein solches Hinderniss bilden die sehnigen Ansätze der Muskeln, durch welche letztere an die Knochen angeheftet sind. Hier kommen die wandernden Trichinen meist zur Ruhe und lagern sich zur Einkapselung. Daher findet man um die sehnigen Ansätze herum Trichinen in grösster Anzahl.

Während die Muskeltrichine spiralig gewunden lagert, ist die Darmtrichine meist gestreckt, nach dem Kopfende (*k*) zu bedeutend dünner, mit etwas spitz zulaufendem Kopfe; nach hinten nimmt sie an Dicke zu und schliesst mit stumpf abgerundeten Hinterende (*a*). Die Männchen

haben am Hinterende 2 conische Zapfen neben der Oeffnung der Kloake und zwischen den Zapfen vier höckerförmige Papillen. Die äussere Decke des Wurmkörpers besteht aus einer sehr durchsichtigen, glatten feinen strukturlosen Haut (Chitinhaut) und zeigt nur eine leichte Ringelung. Unter dieser Decke liegt der Hautschlauch bestehend aus einer sehr dünnen muskulösen Haut, auf deren inneren Seite sich eine dichte Schicht fein gekörnter rundlicher Zellen als Auskleidung der Körperhöhle befindet. Im Innern des vorderen oder dünneren Theiles des Körpers liegt der Munddarm, welcher sich nach hinten allmählig erweitert und bei stärkerer Verdickung der Wandung deutliche Zellen zeigt. Am Uebergange dieses Theiles in den zweiten Theil des Körpers erblickt man um das Darmrohr eine dunkle mit Kernkörperchen gefüllte Masse, die sich weiterhin in den Darm fortsetzt, welcher am hinteren Ende endlich seinen Ausgang hat. Mit der zunehmenden Dicke des Wurmes nehmen die Darmzellen an Grösse zu und liegen dicht an der Wandung des Hautschlauches. Der hintere Theil des Körpers enthält ausserdem die Zeugungsapparate. Bei dem Weibchen erstreckt sich der Geburtsweg bis innerhalb des ersten Drittels der Körperlänge und hat hier, also am Vordertheile des Körpers, seitlich seinen Ausgang.

Fig. 73.



a k weibliche Darmtrichine, Junge gebärend. *m* Umriss des Afterrandes der männlichen Darmtrichine. 200fache Vrgr.

Die Kapsel der Muskeltrichine hat eine ovale Form. In ihrem weiteren Theile liegen eine, zuweilen auch zwei bis drei Trichinen spiralig eingerollt. Unter dem Mikroskop erscheint die Kapsel, wenn ihre Verkalkung noch nicht vorgeschritten ist, hell und durchsichtig und man kann darin den Wurm deutlich sehen. An jedem Ende des Ovals findet sich ein stumpfer, etwas dunklerer Ansatz, so dass die Kapsel mit den Umrissen eines menschlichen Auges einige Aehnlichkeit hat. Hat die Ablagerung von Knochenerde an der Kapselhülle zugenommen, so erscheint die Kapsel unter dem Mikroskop bei durchfallendem Lichte dunkel und ist nicht mehr durchsichtig. Legt man ein dünnes Stück Fleisch mit verkreideten Kapseln in mässig verdünnte Essigsäure oder Salzsäure, so erfolgt die Lösung der Kalkschale und die Kapsel wird wieder durchsichtig.

Fig. 74.



Eingekapselte Trichine. Circa 80fache Vrgr.

Die Trichine könnte mit blossen Augen sicher erkannt werden, wäre

sie nicht zu durchsichtig. Die verkreideten Kapseln lassen sich bei auffallendem Lichte, weil sie weisslich sind, mit blossen Augen erkennen.

Von den Muskeln, in welchen die Trichinen vorzugsweise Halt machen, sind zu nennen: das Zwergfell, die Augenmuskeln, die Nackenmuskeln, die Muskeln der Bauchwand, die Muskeln des Hintertheils. Proben aus diesen Theilen, besonders aus der Gegend der Sehnenanheftung entnommen, genügen zur mikroskopischen Fleischschau.

Von zwei oder drei dieser Muskeltheile nimmt man zwei feine Scheibchen nach der Länge der Fleischfaser, mit der krummen Scheere abgeschnitten und mittelst der Präparirnadeln zerzasert, legt sie in mässiger Distanz neben einander auf ein starkes farbloses Objectglas und giebt, wenn das Fleisch nicht frisch und saftig, einen Tropfen Wasser oder starkverdünnte Aetzkalilauge darauf. Auf das sorgsam ausgebreitete Object legt man ein starkes Deckglas (ein zweites Objectglas) und drückt beide Gläser so gegeneinander, das die Fleischscheibchen zu einer sehr dünnen durchsichtigen Schicht ausgedehnt werden. Die Beschauung wird bei 40- bis höchstens 60facher linearer Vergrösserung vorgenommen. Freie Trichinen und in der noch durchsichtigen Kapsel befindliche Trichinen werden hierbei sofort erkannt werden, theils im Fleische, theils in der um das Object befindlichen Flüssigkeit, welche beim Drücken des Fleisches gewöhnlich ausfliesst. Verkalkte Kapseln erscheinen als dunkle, undurchsichtige Körper. In diesem Falle zerfasert man das Object mit den Präparirnadeln, giebt einen Tropfen Essigsäure darauf und legt es dann nach einigen Minuten gepresst wieder unter das Mikroskop. Vom Schweineschinken macht man möglichst dünne Schnittchen, benetzt sie mit einer dünnen Aetzkalilauge, lässt einige Stunden stehen und presst dann zwischen zwei Objectsgläsern zu einer noch dünneren Schicht auseinander.

Findet man trichinenförmige Gestalten, so schreitet man zu einer 100- bis 200fachen Vergrösserung, um den inneren Bau des Objectes zu mustern. Dieser Bau ist characteristisch genug, als dass eine Verwechselung mit wurmartig gekrümmten Fleischfasern, Psorospermien oder Gespinnstfasern möglich wäre.

Durch eine stundenlange Einwirkung der Siedehitze des Wassers auf grössere Stücke Fleisch wird die Lebensfähigkeit der eingekapselten Trichine zerstört, unvollkommen nur durch Räuchern und Pökelung.

Eine Vergiftung mit Trichinen beim Menschen (Trichiniasis) documentirt sich im Allgemeinen in erster Woche durch Digestionsstörungen, Magen- und Darmkatarrh; in der zweiten Woche gesellen sich dazu Auschwellung der Augenlider, Katarrh der Bindehaut, typhoïdisches Fieber, Schlaflosigkeit, Durst, Durchfall, profuser Schweiss etc. Je nach dem Grade der Vergiftung erfolgt nur langsam ein Schwinden der Krankheitssymptome oder es tritt der Tod ein.

Schweinefleisch mit Psorospermienschläuchen durchsetzt. Psorospermien, *Miescher*'sche oder *Rainey*'sche Körperchen oder Schläuche (*Synchytrium Miescherianum*) sind eigenthümliche vegetabilische, nach *Kühn* zu den Schleimpilzen gehörende Gebilde in den Muskelfasern und anderen Theilen des Thierkörpers, welche zwar um das 5- bis 15fache

grösser als die Trichine sind, aber mitunter im Umrisse eine entfernte Aehnlichkeit mit Trichinen haben. Sie sind von verschiedener Grösse und weisslicher Farbe, jedoch sehr gut mit blossen Augen zu erkennen. Damit sehr stark durchsetztes Muskelfleisch ist weich, graustreifig und missfarbig und hat gekocht einen weichlichen Geschmack. Gemeiniglich bilden sie längliche abgerundete Schläuche aus strukturloser Membran, angefüllt mit einer körnigen Masse. Unter dem Mikroskop sind sie dunkler als die Fleischfaser. Ein Druck auf das Deckglas genügt, diese Gebilde zu zerdrücken und den körnigen Inhalt aus seiner Hülle heraustreten zu lassen.

Der Genuss psorospermigen Schweinefleisches ist der Gesundheit nicht nachtheilig, aber doch ekelhaft.

Fleischextract (*Extractum Carnis*). Seit 10 Jahren ist Fleischextract ein umfangreicher Handelsartikel geworden. Es wird in einigen Fabriken des südlichen Amerikas und Neuhollands in grossen Massen aus dem Fleische der Rinder, Büffel, Schafe und anderer Wiederkäuer bereitet. Die Verschiedenheit des Fleisches ist nicht ohne Einfluss auf die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile des Fleischextracts und auf den Geschmack desselben. Ein gutes Fleischextract bildet eine braune, etwas hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Masse von der Consistenz eines weichen Extracts, gewöhnlich mehr oder weniger durchsetzt von kleinen körnigen Abscheidungen, von angenehmem fleischbrühe- und bratenähnlichem Geruche und schwach salzigem, säuerlichem, eigenthümlichem, entfernt urinösem Geschmack. Der Geschmack des aus Rinderfleisch bereiteten Extracts ist vor allen der angenehmere, der Geschmack des aus dem Fleische der wilden Büffel bereiteten ist dagegen fast widrig zu nennen. Es soll das Fleischextract die Fleischbrühe in concentrirter Form repräsentiren, muss aber zum Zweck der Haltbarkeit von Fett und Leim möglichst frei sein. Die Bestandtheile des Fleischextracts sind quantitativ nicht gleich, je nach dem Ernährungszustande und der Art des Thieres, dessen Fleisch zur Extractbereitung verwendet ist. Daher wird es erklärlich, warum mehrere Posten aus ein und derselben Fabrik bezogen in chemischer und physikalischer Beziehung unter sich eine gewisse Verschiedenheit darbieten.

Die saure Reaction des Fleisches wird bekanntlich durch einen Gehalt saurer Phosphate und Lactate bedingt, sie ist also auch eine normale Eigenschaft des Fleischextracts. Dieser Umstand ist zu beachten, da von einigen Seiten die Darstellung des Fleischextracts unter Beihilfe von Natronbicarbonat versucht worden ist.

Von Seiten des landwirthschaftlichen Ministeriums in Preussen wurden im Jahre 1866 in zehn landwirthschaftlichen Academien und agriculturchemischen Versuchsstationen (zu Insterburg, Proskau, Kuschen, Poppelsdorf, Waldau, Dahme, Bonn, Regenwalde, Ida-Marienhütte) Untersuchungen des Fray-Bentos-Fleischextracts angeordnet, deren Resultate von Prof. Dr. *Eichhorn* zusammengestellt und in den „Annalen der Landwirthschaft in den Königl. Preuss. Staaten" mitgetheilt wurden. Die Urtheile über Geruch und Geschmack waren nichts weniger denn übereinstimmend. Es wurde das Extract bestehend gefunden aus:

	Wasser.	Asche.	Organische Substanz.	Stickstoffgehalt der org. Subst.
1. Insterburg *a.*	24,11	10,55	65,34	8,75
„ *b.*	29,02	21,45	49,53	6,65
„ *c.*	18,07	13,23	67,80	7,26
2. Proskau	25,02	10,53	64,42	7,65
3. Kuschen	23,95	17,82	58,23	8,05
4. Poppelsdorf	21,87	15,56	62,57	4,93
5. Dahme	23,08	20,44	56,48	8,53
6. Bonn	18,72	17,28	64,00	5,60
7. Regenwalde	22,26	15,35	62,39	9,06
8. Ida-Marienhütte	25,37	17,67	56,96	9,04
9. Waldau	13,20	18,02	68,77	—
10. Halle	18,10	—	—	9,35

Das obige Resultat unter *c* bezieht sich auf ein aus Rindfleisch zu Insterburg dargestelltes Fleischextract.

Liebig verneinte einen Kochsalzgehalt in seinem Fleischextract und lässt nur einen Aschengehalt von 18—22 Proc. zu, bei einem grösseren Aschengehalt eine Verfälschung mit Kochsalz präsumirend. Dieser Behauptung entgegen stehen die Resultate aus den vorerwähnten Analysen. 100 Asche ergaben:

	KO.	NaO.	CaO.	MgO.	Fe^2O^3.	PO^5.	SO^3.	SiO^3.	Cl.
Insterburg *a.*	43,20	12,12	Spur	2,89	0,12	28,11	2,93	0,60	12,50
„ *b.*	48,71	9,53	0,52	2,22	0,22	34,88	1,95	0,89	7,56
„ *c.*	41,86	13,00	0,38	3,65	0,18	26,67	3,04	0,42	14,16
Proskau	32,23	13,62	0,95	4,64	0,77	38,08	0,46	—	11,93
Kuschen	38,50	18,35	1,07	3,03	0,45	27,44	2,75	2,97	7,01
Poppelsdorf	46,58	14,81	0,34	2,34	0,19	23,32	3,83	0,67	10,29
Dahme	39,54	14,55	1,06	2,99	0,46	34,06	0,12	1,04	7,64
Bonn	44,49	10,37	0,41	3,46	0,06	28,47	3,02	0,93	8,79
Regenwalde	44,98	13,69	0,34	3,31	0,25	28,35	0,38	0,79	10,27
Ida-Marienhütte	44,59	11,08	0,32	2,87	0,09	31,27	2,06	0,75	9,00

Es kann also der Chlornatriumgehalt bis zu 3 Proc. steigen. *Wittstein* untersuchte ein von Apotheker *Rauch* in München nach Liebig's Principien aus Rindfleisch dargestelltes Fleischextract und fand einen Wassergehalt von 20 Proc., in 80 proc. Weingeist bei Digestionswärme Lösliches 66,25 Proc. und Asche 19,3 Proc. mit 2,04 Kochsalzgehalt.

Es ist nur zu wahrscheinlich, dass das Fleich eines Rindes, welchem auch Viehsalz als Futtergewürz gegeben ist, ein kochsalzhaltigeres Fleischextract ausgiebt, als das Fleisch des in den Prairien Uruguay's halb wilden Rindes oder des Büffels.

Hager untersuchte Anfangs des Jahres 1869 drei Extracte aus verschiedenen Fabriken *a*) aus Fray-Bentos, *b*) aus Neuholland, *c*) in Deutschland fabricirtes, und fand nach zweitägigem Austrocknen im Wasserbade den

Wassergehalt in Procenten bei *a* zu 20,6, bei *b* zu 21,2, bei *c* zu 21,25. Der Verdampfungsrückstand war hygroskopisch, bei *a* und *b* hell rothbraun, bei *c* dunkelbraun. — Die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des von Leimsubstanz freien Fleischextracts gab mit wässrigem Galläpfelauszuge versetzt Niederschläge, welche getrocknet bei *a* 15,8 und 16,1, bei *b* 8 und 8,4, bei *c* 19,75 und 20 Proc. vom Gewicht des Fleischextracts betrugen. Diese Resultate divergiren so bedeutend, dass sie keinen Anhalt für die Prüfung der Güte des Fleischextracts bieten. — Die mit Salpetersäure sauer gemachten Fleischextractlösungen ergaben mit Silbernitrat Niederschläge von Silberchlorid, bei *a* 3,6, bei *b* 7,0, bei *c* 6,3 Proc. von dem Gewichte des Fleischextracts. — In einem tarirten Kölbchen wurde Fleischextract mit Weingeist von 0,833 spec. Gewicht erwärmt und durchschüttelt, nach dem Erkalten der Weingeist decanthirt. Dies wurde so oft wiederholt, als der Weingeist etwas löste und gefärbt erschien. Das ungelöst gebliebene wurde in demselben Kölbchen in der Wärme des Wasserbades ausgetrocknet. Der Trockenrückstand betrug bei *a* 26,4 und 26,6, bei *b* 26,5 und 26,6, bei *c* 26,1 und 26,5 Proc. der Fleischextractmenge. Der Chemiker auf der Versuchsstation zu Proskau erhielt nach der Behandlung des Fleischextractes (*a*) mit 85proc. Weingeist 22 Proc. Rückstand und 78 Proc. in Weingeist lösliches; der Chemiker in Bonn mittelst 90proc. Weingeists jedoch 30,55 Proc. Unlösliches und 69,45 Proc. in Weingeist Lösliches. Da der Chemiker zu Bonn auch 10,4 Proc. Leimsubstanz, welche im Fleichextract *a* nur in Spuren vorhanden zu sein pflegt, gefunden haben will, so ist auf die von ihm an gegebenen Resultate wenig zu geben.

Die Identität des Fleischextracts ergiebt sich durch den Geschmack und Geruch. Die Güte und Reinheit wird constatirt, wenn es sich in Wasser von mittlerer Temperatur völlig löst, diese Lösung mit Galläpfelgerbsäure einen nicht über 20 Proc. seines Gewichtes hinausgehenden Gerbsäureniederschlag und mit Silbernitrat einen nicht über 8 Proc. betragenden Silberchloridniederschlag ausgiebt, wenn es ferner nicht über 22 Proc. Feuchtigkeit, zwischen 25—30 Proc. in 90 proc. Weingeist Unlösliches enthält und der Aschenrückstand sich zwischen 17 und 20 Proc. liegend erweist. Das mittelst Aethers oder Petroläthers ausziehbare Fett darf kaum 1,5 Proc., der Leimgehalt höchstens 0,5 Proc. betragen.

Die chemischen Bestandtheile des Fleischextracts sind Albumin, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, Xanthin, Carnin, Harnsäure, Traubenzucker, Inosit, Inosinsäure, Milchsäure, Milchsäuresalze, Fettsäuresalze, Chloralkalimetalle, saure Phosphate, Fett, Wasser.

Dungstoffe des Handels. Untersuchung und Werthbestimmung derselben. Der Landwirth, welcher dem Chemiker Proben Dungstoffe behufs der Untersuchung und Werthbestimmung übergiebt, fordert keine minutiöse Bestimmung aller Bestandtheile, sondern nur derjenigen, welche vorzugsweise Düngmaterialien sind oder den Hauptbestandtheil eines Dungsstoffes bilden. Zu diesen letzteren gehört in erster Linie Stickstoff, dann folgt die Phosphorsäure, von minderem Dungwerthe sind die Alkalien, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure. Je nachdem in einem Dungstoff eines oder das andere dieser Materialien vorwiegend enthalten ist, unterscheidet man Stickstoffdünger, Phosphorsäure- oder Phosphatdünger, Kalidünger, Kalkdünger etc.

Stickstoffdünger. Dieser umfasst zwei Dungmaterialien: 1) Ammon und Stickstoff enthaltende organische Substanzen, 2) Salpetersäure enthaltende Substanzen. Der Dungwerth der ersteren ist im Allgemeinen ein grösserer als derjenige der letzteren. Zu den ersteren Dungstoffen gehören der Peruguano, Angamosguano, Pudrette und einige künstlich dargestellte Mischungen aus Ammonsulfat. Die andere Dungstoffart ist der rohe Chilisalpeter (Natronnitrat).

Guano ist jene fossile Excrementenmasse von Seevögeln, welche in einigen grossen Lagern auf dem Festlande und den Jnseln Amerikas angetroffen wird. Er bildet einen bedeutenden Handelsartikel. Die geschätztere Sorte war bisher der peruanische Guano, dessen Lager jetzt aber völlig erschöpft zu sein scheint, denn er kommt selten und nur in kleinen Mengen in den Handel, zuweilen werden auch geringere Guanosorten als peruanischer Guano ausgegeben.

Der Peru-Guano ist von blassgelber oder hellbrauner Farbe, von stechend salzigem Geschmack und urinösem, faulig ammoniakalischem Geruch. Gewöhnlich ist er pulverig oder grobkörnig und stäubend, untermischt mit grösseren und kleineren, mit den Fingern zerdrückbaren Brocken und Körnern einer weisslichen ammonreichen Substanz. Geringere Guanosorten sind braun, roth, grau, enthalten mitunter nur Spuren Ammon und sind nicht selten Kunstproducte. Bestandtheile eines guten Guanos sind: freie Harnsäure, Ammonurat, Kalkurat, Ammonmagnesiaphosphat Ammonsulfat, Ammonoxalat oder Kalkoxalat, Phosphate des Kalis, Natrons, der Kalkerde, Magnesia, ferner Chlormetalle, humöse Stoffe, Farbstoffe, Fett, Spuren Eisenoxyd und Thonerde, Wasser und eine alkaloidische Substanz, das Guanin.

Verfälschungen und künstliche Beimischungen des Guanos sind: a) Steine, Sand, thonhaltige Erde, b) Gypspulver (durch das Mikroskop zu erkennen), c) gebrannter Gyps, welcher mit Lehm oder Thonerde vermischt und mit Wasser angefeuchtet ist, d) Mergelerde, Kalkcarbonat, e) feine Sägespäne, f) fossile Excremente andrer vorweltlicher Thiere, g) Wasser.

Die werthvollsten Bestandtheile des Guanos sind Ammon und Harnsäure oder der Stickstoff dieser Substanzen, von geringerem Werth sind die Phosphate. Von den letzteren sind die in Wasser löslichen weit werthvollere Dungmaterialien als die unlöslichen. Die in Wasser löslichen Bestandtheile des Peruguanos betragen höchstens 40 Proc., durchschnittlich 33 Proc., der Feuchtigkeitsgehalt 10 bis 13 Proc.

Chemische Untersuchung des Guanos. — 1) Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes. Circa 500 Gm. des Guanos werden in einem Mörser zerrieben, davon 5 Gm. entnommen und mit 5 Gm. feingepulvertem, bei 30—40° C. ausgetrocknetem Marienglase (krystallisirtem Gyps) gemischt und auf dem Boden einer flachen Schale ausgebreitet 4—5 Stunden an einem Ort von 50—60° C. unter bisweiligem Umrühren ausgetrocknet. Der Gewichtsverlust mit 20 multiplicirt ergiebt den Feuchtigkeitsgehalt in Procenten. Bei Untersuchung grösserer Mengen Guano muss die Bestimmung des Wassergehaltes mit Proben aus einem oder dem anderen Sacke wiederholt werden. Das Gewicht des Guanos vermehrt man in betrügerischer Absicht durch Besprengen mit Wasser (Meerwasser) aus einer Garten-Giesskanne. Ein trockner stäubender Guano nimmt dabei bis 10 Proc. weitere Feuchtigkeit auf, ohne äusserlich ein feuchtes Aussehen zu zeigen. Geht der Wassergehalt über 15 Proc. hinaus, so kann man eine absichtliche Beschwerung durch Wasser praesumiren. Die Austrocknung des zu einem Pulver zerriebenen Guanos wird auch häufig unter einer Glasglocke über conc. Schwefelsäure ausgeführt, es gehört aber zu ihrer Vollendung ein Zeitraum von 2—3 Tagen, eine Zeitlänge, welche dem Auftraggeber oft nicht convenirt. Die Resultate aus beiden Verfahren der Austrocknung sind ziemlich übereinstimmend, denn die Differenz umfasst höchstens 1 Proc.

2) Bestimmung der Summe der verbrennlichen und unverbrennlichen Theile oder des Aschengehaltes. Jenen 500 Gm. gut durchmischten Guanos werden weitere 5 Gm. entnommen und in einem Platintiegel eingeäschert. Hierbei bemerkt man zuerst die Austreibung weisser dicker ammoniakalisher Dämpfe, eine Schwärzung der Masse, welche bei beginnender Rothglühhitze mit schwacher Flamme brennt und endlich nach wiederholtem Umrühren mit einem Pladindraht eine grau- oder gelblichweisse Asche hinterlässt. Das Gewicht der Asche mit 20 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt, welcher bei einem guten Peruguano 28—35 Proc. beträgt. Bei einem Gehalt über 40 Proc. lässt sich eine betrügerische Beimischung mineralischer Substanzen präsumiren und muss man eine solche in dem unveränderten Guano mit Hilfe der Lupe und des Mikroskops zu erforschen suchen. Der Gewichtsverlust aus der Einäscherung mit 20 multiplicirt, ergiebt nach Abrechnung des sub 1 gefundenen Wassergehalts die Procente der verbrennlichen oder organischen Bestandtheile. Je grösser dieser Procentsatz ist, um so werthvoller schätzt man den Guano, es können aber auch die organischen Substanzen in betrügerischer Weise vermehrt sein, z. B. mit feinen Sägespänen oder Holzmehl, getränkt mit gefärbter Ammonsulfatlösung. Lässt sich die Verfälschung mit bewaffnetem Auge nicht erkennen, so schüttelt man eine Portion des Guanos mit Wasser, sammelt ihn in einem Filter, lässt ihn halb abtrocknen und schüttelt ihn mit Chloroform, an dessen Oberfläche sich die specifisch leichteren Substanzen ansammeln.

3) Bestimmung der Summe der werthlosen Bestandtheile des Guanos. Den sub 2 erhaltenen Rückstand aus der Einäscherung übergiesst man mit einer 10fachen Menge 12,5 proc. Salzsäure und digerirt eine Stunde. Die Phosphate, Carbonate etc. werden gelöst; was sich nicht

löst, wird mit Wasser abgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Dieser in Salzsäure unlösliche Rückstand besteht aus völlig werthlosen Substanzen wie Sand, Thon, Erde. Ihr Gewicht mit 20 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt. Sie betragen in dem Peruguano 2—8 Proc. Mehr als 10 Proc. lassen eine betrügerische Beimischung annehmen.

4) Bestimmung des Phosphatgehalts im Guano. Die sub 3 erhaltene salzsaure Lösung wird mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Aetzammon im Ueberschuss versetzt. Dadurch werden die Phosphate der Kalkerde und Magnesia gefällt. Der Niederschlag wird mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Sein Gewicht mit 20 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt an Phosphaten. Dieser Gehalt beträgt im Peruguano 20—35 Proc.; geht er über 36 Proc. hinaus, so muss auch der Gehalt an Schwefelsäure bestimmt werden. Man vermehrt nämlich das Gewicht des Guanos durch eine Masse, welche aus mit Schwefelsäure behandeltem Knochenmehl, Asche und Thon zusammengesetzt ist. Der natürliche Schwefelsäuregehalt des Peruguanos ist bis zu 5 Proc. anzunehmen.

Man hat im Peruguano Conglomerate aufgefunden, deren inneres Gefüge concentrische Lagen krystallinischer Massen bildete und von weisser Farbe war. *Kraut* fand in diesen Theilen einen Gehalt von 34,6 Proc. Schwefelsäure. Obgleich eine Erklärung der Bildung dieser Conglomerate angegeben wird, so scheinen sie dennoch Kunstproducte zu sein.

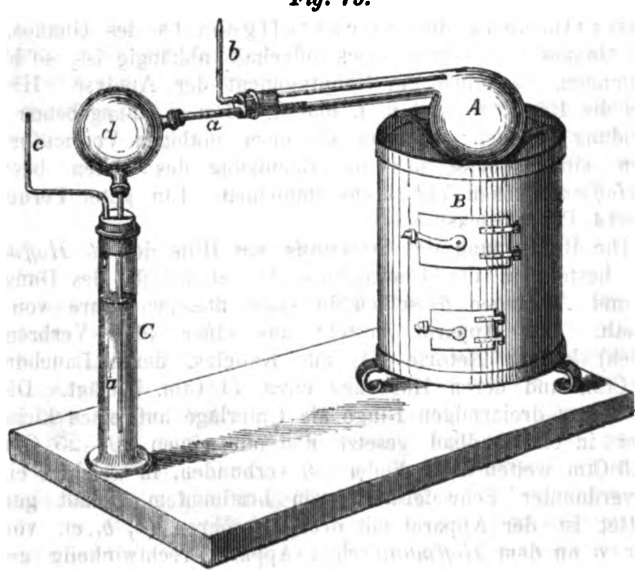
5) Bestimmung des Stickstoffgehalts des Guanos. Da die Güte des Guanos von seinem Stickstoffgehalt abhängig ist, so bildet auch die Bestimmung desselben ein Hauptmoment der Analyse. Hier können allerdings die Bd. I, S. 526 u. f. und S. 86 u. f. angegebenen Methoden in Anwendung kommen; wo aber die dazu nöthigen Vorrichtungen nicht vorhanden sind, dürfte sich die Benutzung des unten beschriebenen *Robert Hoffmann*'schen Verfahrens empfehlen. Ein guter Peruguano enthält 10—14 Proc. Stickstoff.

A. Die Bestimmung des Stickstoffs mit Hilfe des *R. Hoffmann*'schen Apparats besteht in der Umwandlung des Stickstoffs des Dungstoffes in Ammon und Auffangen desselben in einer flüssigen Säure von bestimmtem Gehalt. Der Apparat besteht aus einer (das Verbrennungsrohr ersetzenden) kleinen Retorte (*A*) aus Kaliglas, deren Bauchdurchmesser circa 4 Ctm. und deren Halslänge circa 11 Ctm. beträgt. Die Retorte wird mit einem dreiarmigen Ringe als Unterlage auf einen kleinen Windofen oder in ein Sandbad gesetzt und mit einem 20—25 Ctm. hohen, 1,25—1,5 Ctm. weiten Glascylinder (*C*) verbunden, in welchen eine gewisse Menge verdünnter Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt gegeben ist. Ausgestattet ist der Apparat mit drei Glasröhren (*a*, *b*, *c*), von welchen das Rohr *a* an dem *Hoffmann*'schen Apparat rechtwinkelig gebogen ist, welche aber zweckmässiger, wie auch die nachstehende Figur angiebt, in Stelle der Winkelbiegung durch eine Glaskugel *d* erweitert ist, damit ein Uebersteigen der Flüssigkeit in dem Cylinder nach der Retorte (*A*) jederzeit gehindert ist. Diese Glaskugel muss daher die Weite haben, dass sie bequem den Inhalt des Cylinders (*C*) fassen kann. Durch die Vorrichtung

a d c wird das in der Retorte entwickelte Ammon in die verdünnte Säure übergeführt, es muss daher das Rohr *a* fast bis auf den Boden des Cylinders *C* hinabreichen. Das Rohr *b* erstreckt sich durch den Kork des Retortenhalses bis in den Bauch der Retorte, ihr äusseres Ende (*b*) ist rechtwinkelig nach oben umgebogen und zugeschmolzen. Das offene Rohr *c* hält den Luftraum des Cylinders (*C*) mit der äusseren Luft in Verbindung. Die Rohre *b* und *c* haben den Zweck, nach Beendigung der Ammonentwickelung Luft durch die Retorte zu saugen, indem man das zugeschmolzene Ende des Rohres *b* abbricht und an dem Rohre *c* saugt. Auf diese Weise wird jeder in dem Retortenraume verbleibende Ammonrest in die Säure übergeführt. Zur Einführung des Gemisches aus stickstoffhaltiger Substanz und Natronkalk in die Retorte bedient man sich eines Trichterrohres, an dessen unteres Ende man ein Kautschukröhrchen angesetzt hat, damit man bei dem Einfüllen die Retortenwand nicht durchstösst. Es ist rathsam, den Kork, welcher den Retortenhals schliesst, an dem einwärts reichenden Ende mit Zinnfolie zu umgeben.

Eine gewisse Menge der trocknen stickstoffhaltigen Substanz (1,0—2,5—3,33 Gm.) wird mit der 6—7fachen Menge ausgeglühtem Natronkalk (einem Gemisch aus 1 Aetznatron und 2 Aetzkalk) mit Hilfe des vorerwähnten Trichterrohres in die Retorte gebracht. Ammonhaltige

Fig. 75.

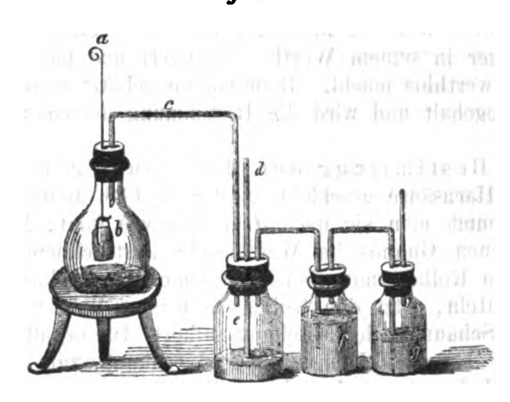


Substanzen, wie Guano und andere organische Dungstoffe, müssen durch Schütteln in der Retorte mit dem Natronkalke gemischt werden. Die Säure in dem Cylinder wird mit Lackmus tingirt und mit destill. Wasser soweit verdünnt, dass der Cylinder bis zu $^3/_4$ seines Rauminhaltes

angefüllt ist. Nach gehöriger Zusammenstellung des Apparates wird die Retorte durch Kohlenfeuer erhitzt und zuletzt mit glühenden Kohlen umschichtet. Ist die Gasentwickelung beendet, so bricht man das geschlossene Ende des Glasrohres *b* ab und saugt an dem Rohre *c*. Die im Cylinder noch vorhandene freie Schwefelsäure wird mit Normal-Alkalilösung bestimmt, um die Menge der vom Ammon neutralisirten Schwefelsäure zu erfahren. 100 CC. Normal-Schwefelsäure oder 4,0 Gm. Schwefelsäureanhydrid entsprechen 1,4 Gm. Stickstoff. Giebt man in den Cylinder verdünnte Salzsäure statt der Schwefelsäure, so gewinnt man eine Chlorammoniumlösung, welche durch Abdampfen im Glycerinbade oder in einem vorsichtig geheizten Sandbade in eine trockne wägbare Substanz verwandelt werden kann. Das Gewicht des trocknen Chlorammoniums $\times$ 0,26168 ergiebt die Stickstoffmenge.

B. Wo es nur auf die Bestimmung des Stickstoffs des Ammons ankommt, genügt folgender leichter zu handhabende Apparat: In einem Glaskolben von 120—150 CC. Rauminhalt giebt man 15 Gm. eines pulvrigen Gemisches aus 2 Th. zerriebenem trocknem Aetzkali und 1 Th. Kalkhydrat. Der Kolben wird mit einem Kork geschlossen, welcher neben einem Gasleitungsrohre noch einen blanken Eisendraht (*a b*) trägt. Letzterer ist an seinem unteren Ende hakenförmig gebogen. An dieser Biegung befindet sich mittelst eines Fadens eine oben offene Patrone von dünnem Fliesspapier (*b*), welche 2,5 oder 3,0 Gm. der ammonhaltigen Substanz enthält. Jener Draht ist eine Stricknadel, welche behufs der gedachten Biegung erst durch den Kork gesteckt und an ihren Enden in einer Weingeistflamme abgeglüht ist. Das Gasleitungsrohr *c* verbindet den Kolben mit einem Flaschensystem, dessen erstere grössere Flasche (*e*) mit einem dreimal, die beiden anderen Flaschen (*f.*, *g.*) mit zweimal durchbohrten Korken geschlossen sind. Die Flasche *e* hat ein Sicherheitsrohr, das Rohr in der letzten Flasche ist ein offenes. Die Flaschen beschickt man mit durch Lackmus tingirter, 10proc. Salzsäure soweit, dass die erste zu $^1/_4$, die anderen Flaschen zu $^3/_4$ gefüllt sind. Nach gehöriger Zusammenstellung des Apparats schiebt man den Draht *a* niederwärts, so dass die Patrone *b* mit dem Guano oder der ammonhaltigen Substanz auf das Kalikalkgemisch zu liegen kommt, wo sie durch entsprechendes Drücken und Drehen des Drahtes zerdrückt


Fig. 76.



und ihr Inhalt mit dem Kalikalk gemischt wird. Dann wird mittelst einer Weingeistflamme der auf einem Kupferdrahtgewebe oder in einem Sandbade stehende Kolben erhitzt. Damit das sich in dem Gasleitungsrohr (*c*) verdichtende Wasser aus diesem in den Kolben zurücktropfen kann, ist das in den Kolben hineinreichende Ende des Rohres schräg abgeschnitten. Ist eine Ammongasentwickelung nicht mehr bemerkbar, so lässt man den Kolben in so weit abkühlen, dass man die Flamme kleiner macht, denn beim raschen Erkalten dehnt sich der Kolbeninhalt stark aus, was leicht ein Zerreissen des Kolbens zur Folge haben kann. Durch das Sicherheitsrohr *d* füllt sich der erkaltende Kolben mit Luft. Nachdem dies geschehen ist, erhitzt man wiederum, um Ammongasreste aus dem Kolben in die Vorlagen überzuführen. Diese Operation wiederholt man nöthigen Falles noch einmal. Wurde die Säure in der ersten Flasche gebläut, so kann man während des Zurückgehens des Kolbens auf eine etwas niedere Temperatur, unter Verschluss des Sicherheitsrohres (*d*) mit dem Finger, von der Säure aus der zweiten Flasche (*f*) in die erste (*e*) übertreten lassen, bis das Blau in Roth übergegangen ist. Nach vollendeter Ammongasaustreibung sammelt man den Inhalt der drei Flaschen, spült diese mit etwas Wasser nach, dampft die Flüssigkeit im Sandbade ein und trocknet sie bei einer Temperatur von 110—120° C. aus, so dass der letzte Rest freier Salzsäure verflüchtigt wird. Es ist selbstverständlich, dass hier die Salzsäure auch durch eine gewisse Quantität verdünnter Schwefelsäure von bestimmtem Gehalte ersetzt und die Menge der nichtgesättigten Säure volummetrisch bestimmt werden kann.

Wie der Peruguano können auch andere natürliche oder künstliche Stickstoffdünger untersucht werden. Hierbei ist aber zu beachten, dass ein über 5 Proc. hinausgehender Salzsäure- oder Clormetallgehalt jeden Dünger in seinem Werthe verringert und bei einem Gehalt von 20 Proc. fast werthlos macht. Beim Guano schätzt man häufig einen starken Harnsäuregehalt und wird die Bestimmung desselben gefordert.

Bestimmung der Harnsäure in einem Guano. Der Nachweis der Harnsäure geschieht in der S. 118 angegebenen Weise. Quantitativ bestimmt man sie nach *J. Loewe* wie folgt: Man lässt 10 Gm. des zerriebenen Guanos im Wasserbade austrocknen, übergiesst das Pulver in einem Kolben mit ebensoviel conc. Schwefelsäure, mischt durch gelindes Schütteln, setzt den Kolben in heisses Wasser und digerirt so lange, bis das Schäumen der Mischung aufhört. Die erkaltete Mischung wird nun mit einer 15fachen Menge Wasser verdünnt, zum Absetzen bei Seite gestellt, der Bodensatz wiederholt mit Wasser ausgewaschen, dann mit einem Ueberschuss einer circa 2procentigen Aetznatronlauge aufgekocht, heiss filtrirt, das Filter nachgewaschen und das Filtrat, mit Salzsäure übersättigt, zwei Tage an einem kalten Orte bei Seite gestellt, dann die ausgeschiedene Harnsäure in einem tarirten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

Der analystische Befund eines Stickstoffdüngers, wie er vom Landwirth gefordert wird, ist im folgenden Beispiel angegeben:

	Guano	Pudrette
Organische Substanz	49,2	30,3
Phosphat	25,5	21,0
Sand. Erde	2,3	14,6
Mineralische Substanzen ausser Phosphat	10,8	23,0
Feuchtigkeit	12,2	11,1
	100,0	100,0
Stickstoffgehalt in Proc.	13,6	4,3

Ammon-Dungstoffe. In Dungstoffen, welche aus Ammonsalzen zusammengesetzt sind, ist die Bestimmung des Stickstoffgehaltes die Absicht des Untersuchers und geschieht dieselbe in derselben Weise, wie beim Peruguano; nur ist zu beachten, dass ein Gehalt von mehr als 8 Proc. Chlorammonium oder Clorcalcium, ferner ein Gehalt von mehr als 3 Proc. Rhodanammonium (Sulfocyanammonium) den Dungwerth bedeutend herabdrücken, denn das eine wie das andere Salz, besonders aber das letztere, ist der Vegetation nicht zuträglich. Der Nachweis des Rhodans geschieht in der bekannten Weise (Bd. I, S. 590). Nach *Warington* wird eine gewisse Menge des zu untersuchenden Ammonsalzes in einem Becherglase in Wasser gelöst, und in einem zweiten Becherglase eine Quantität des reinen Ammonsalzes, welches dem vorausgesetzten Gehalte der zu untersuchenden Probe an reinem Salze entspricht. Dann werden jedem der beiden Bechergläser gleiche Volume Eisenchloridlösung und Salzsäure zugesetzt. Da nun in den zwei Bechergläsern die Bedingungen annähernd dieselben sind (mit Ausnahme der Gegenwart von Schwefelcyanammonium im ersteren), so wird der Inhalt des zweiten Becherglases mit einer Normallösung von Schwefelcyanammonium so lange versetzt, bis die Färbung des Inhalts beider Gefässe eine gleiche ist. Diese Methode findet natürlich nur eine beschränkte Anwendung, aber in den Fällen, wo sie anwendbar ist, besitzt sie den Vortheil rascher Ausführbarkeit. Der höchste Gehalt an Cyan, welchen *Warington* in den „Patent ammonias" fand, betrug 4 Proc. Behufs quantitativer Bestimmung des Rhodanammoniums fällt man das Rhodan als Kupferrhodanür und verwandelt dieses durch Digestion mit salpetersaurer Silbernitratlösung in Silberrhodanid (Bd. I. S. 591).

Salpeterhaltige Dungstoffe. Chilisalpeter. Der rohe Chilisalpeter, wie er behufs Verwendung als Dungstoff in den Handel kommt, enthält 70—85 Proc. Natronnitrat, bis zu 2 Proc. andere Nitrate, 5—15 Proc. Chlornatrium, bis zu 1,5 Proc. Jodnatrium, bis zu 5 Proc. Natronsulfat, 3—10 Proc. Feuchtigkeit. Ein Gehalt von mehr als 15 Proc. Chlornatrium macht die Waare als Dungmittel mehr oder weniger werthlos. Wesentlicher Zweck der Analyse ist hier nur der wahre Natronnitratgehalt und der Clornatriumgehalt (incl. des Gehalts an Jodnatrium und Bromnatrium). Die Bestimmung der Salpetersäure lässt sich nach der von *Vernon Harcourt* und von *Hager* verbesserten Methode, wie dieselbe Bd. I, S. 534 und 535 angegeben ist, ausführen, oder man bestimmt

32*

(nach *Stein*) als Magnesiaarseniat (Bd. I, S. 535, sub 7). In den meisten Fällen wird die Bestimmung des Natronnitrats nach der unter Chilisalpeter, Bd. I, S. 77, angegebenen Methode genügen. In England pflegt man die Procentsumme aller Substanzen eines Chilisalpeters, welche nicht Natronnitrat sind, Refractionsgrade zu nennen. Ein Chilisalpeter mit 85 Proc. Natronnitratgehalt ist ein solcher von 15 Refractionsgraden.

Salpeter und Ammon enthaltender Dungstoff. In diesem kann der Stickstoffgehalt wie in den ammonhaltigen Dungstoffen bestimmt werden, jedoch mit der Modification, dass man ihn mit $^1/_3$ seines Gewichtes trocknen Zuckerpulvers mischt und das Ammon aus dieser Mischung durch ein Kalikalkhydrat entwickelt, welches aus 3 Th. Aetzkali und 1 Th. Kalkhydrat zusammengesetzt ist. Hier wird auch der Stickstoff der Salpetersäure bis zu $^9/_{10}$ seiner Menge in Ammon verwandelt. Dieses nur annähernde Resultat behindert die Werthbestimmung des Dungmittels jedoch nicht, weil der Stickstoff der Salpetersäure dem Stickstoff im Ammon als Dungmittel nachsteht.

Phosphatdünger. Die Dungstoffe, deren Hauptbestandtheil Kalkphosphat ist, werden als basische Phosphatdünger (Knochenerde, Knochenmehl, Knochenkohle, Bakerguano, Phosphorit) und als saure Phosphatdünger (Superphosphat, aufgeschlossener Baker-Guano oder Sombrero-Guano, mineralische Superphosphate) unterschieden. Diese Dungsorten enthalten Kalkphosphat, die ersteren $3CaO,PO^5$, die letzteren $CaO,2HO,PO^5$, Die ersteren haben einen geringen Werth, weil ihre düngende Wirkung auf die Vegetation eine sehr langsame ist und sie sich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht dem Untergrunde der Ackerkrume beimischen lassen, dagegen sind die sauren Phosphatdünger löslicher, werden durch Regen dem Untergrunde der Ackerkrume zugeführt und ihre düngende Wirkung ist eine schnellere. Die sauren Phosphatdünger werden aus den basischen dargestellt, indem man diese gerade mit soviel Schwefelsäure behandelt, dass Kalksulfat und saures Kalkphosphat entsteht. $3CaO,PO^5$ und $2[SO^3,HO]$ und $4HO$ geben $CaO,2HO,PO^5$ und $2[CaO,SO^3+2HO]$. Da die basischen Phospatdünger auch noch Kalkcarbonat zu enthalten pflegen, und bei ihrer Behandlung mit Schwefelsäure Zusätze (wie Mergel, Knochenkohle) erhalten, so wird der saure Phosphatdünger meist auch mehr Kalksulfat enthalten, als vorstehendes Schema angiebt. Dem sauren Phosphatdünger werden zuweilen Ammonsalze oder andere Dungstoffe beigemischt, so dass er die Mitte zwischen Stickstoff- und Phosphatdünger einnimmt. Auch diese Dungarten werden durch einen über 8 Proc. hinausgehenden Salzsäuregehalt geringer an Werth. Meistens enthalten die aus Knochen bereiteten Phosphate mehrere Procente organischer stickstoffhaltiger Substanz und sind deshalb werthvoller als die aus Phosphoriten dargestellten. Die Analyse der basischen Phosphatdünger bezweckt hauptsächlich die Bestimmung der Phosphorsäure, die Analyse der sauren Phosphatdünger diejenige der löslichen Phosphorsäure. Bd. I, S. 117—124 und 524 sind die Untersuchungen des Knochenmehles, der Knochenasche, Koprolithen, Phosphorite, phosphatischer Guanoarten und der Superphosphate angegeben. Die Unter-

suchungsmethoden, welche hier noch Erwähnung finden, sind in neuerer Zeit empfohlen worden.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in den Phosphoriten geschieht nach *P. Gräser*. Es werden 5 Gm. des fein gepulverten Phosphorits in einer bedeckten Platinschale so lange geglüht, bis die Masse zusammengebacken ist. Nach dem Erkalten bringt man dieselbe in eine Porzellanschale und rührt die Masse mit etwa 10 CC. 5proc. Schwefelsäure an, bis ein steifer Brei enstanden ist, giebt nach und nach mehr Säure und Wasser hinzu und spült den Inhalt der Schale mit 50—80 CC. Wasser in einen 250 CC. fassenden Kolben. Unter öfterem Umschütteln und Abspritzen der an der Glaswandung haften gebliebenen Theilchen lässt man 4 Stunden lang stehen. (Auf 5 Gm. Phosphorit sind 100—110 CC. 5proc. Schwefelsäure hinreichend.) Nachdem man nun bis zur Marke aufgefüllt hat, filtrirt man, schüttelt das Filtrat tüchtig um, nimmt mit der Pipette 50 CC. (entsprechend 1 Gm. Phosphorit) heraus und verfährt in folgender Weise: Man versetzt die 50 CC. mit 4—5 Tropfen concentrirter Citronensäurelösung, übersättigt mit Ammon, löst den entstandenen Niederschlag in Essigsäure, giebt 10 CC. essigsaures Natron hinzu und lässt alsdann Uranlösung zulaufen. Als Indicator wendet man gepulvertes Ferrocyankalium an. Man bringt etwas davon auf einen weissen Porzellanteller und lässt den Tropfen von oben langsam darüber laufen, bis die rothbraune Reaction eintritt. Wenn der Tropfen momentan die Reaction hervorbringt, so ist das Ende der Titrirung anzunehmen. Die hier dienenden Lösungen werden folgendermaassen hergestellt: 1) 35,8 Gm. reines, frisch umkrystallisirtes phosphorsaures Natron werden zerquetscht, zwischen Fliesspapier rasch getrocknet, ebenso rasch abgewogen und in 1 Liter Wasser gelöst. 2) 100 Gm. salpetersaures Uranoxyd werden in Wasser gelöst, das Uran mit Ammon gefällt, der Niederschlag mit Essigsäure gelöst und die Lösung etwa auf 3000 CC. gebracht. Die Uranlösung wird so gestellt, dass 1 CC. einem Procent phosphorsaurem Kalk entspricht. 3) 50 Gm. essigsaures Natron werden in 480 CC. Wasser gelöst und mit Essigsäure auf 500 CC. gebracht. 4) Man verdünne 50 Gm. englische Schwefelsäure bis zu 1000 CC., so dass eine 5proc. Säure entsteht.

Baker-Guano. Für die Bestimmung der Phosphorsäure im Baker-Guano und ähnlichen Dungstoffen giebt *Gilbert* eine besondere Anweisung, weil die in diesem Guano vorkommenden Krusten neben basisch-phosphorsaurem Kalk auch halbphosphorsauren Kalk enthalten und letzterer beim Einäschern in Pyrophosphat übergeht, welcher nur schwierig und unvollständig in Orthophosphat umgesetzt wird. Hierdurch wird die Phosphorsäure-Bestimmung eine fehlerhafte, und der Fehler ist bei der Titrirung mit Uranlösung grösser als bei der Ausfällung mit Ammonmolybdänat, da die vorherrschende Salpetersäure der letzteren Lösung einen grossen Theil der vorhandenen Phosphorsäure während der Digestion in dreibasische überführt. Der Verfasser empfiehlt nun in folgender Weise zu verfahren:

2,5 Gm. getrockneter Substanz werden mit dem vierfachen Gewichte eines Pulvergemisches aus 2 Th. trocknem Natroncarbonat und 1 Th. Kalichlorat in einem geräumigen Platintiegel mit einem Glasstäbchen gemischt,

das am Stäbchen Haftende mit etwas Filtrirpapier abgewischt und dieses zum Gemisch in dem Platintiegel gegeben. Ist anfangs bei entfernt gehaltener Flamme und allmählig verstärkter Hitze die Masse unter Glühung weiss geworden, so verstärkt man die Gluth und hält die Masse eine Viertelstunde lang im Fluss. Nach dem Erkalten übergiesst man den Tiegel in einem Becherglase mit circa 150 CC. Wasser und lässt von der Seite etwa 30 CC. Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht zufliessen. Die Schmelze löst sich (wenn kein Thon oder Sand zugegen ist) leicht und vollständig auf. Ist Kieselsäure vorhanden, so wäre diese natürlich zuvor zu beseitigen. Die Lösung bringt man auf 500 CC. und verwendet sie nun zur Bestimmung der Phosphorsäure. Zunächst macht man zum Vorversuch 100 CC. in einem Becherglase mit reiner Natronlauge schwach alkalisch und dann mit wenig Essigsäure wieder sauer. Zu der kalten essigsauren Lösung lässt man nun so lange Uranacetatlösung fliessen, bis die Ferrocyankaliumreaction so stark eintritt, dass sie auch nach darauf folgendem längeren Erhitzen im Wasserbade stark sichtbar bleibt und titrirt mit einer gleichwerthigen Phosphorsalzlösung zurück. Das genaue Austitriren geschieht auf Grund dieses Vorversuchs in 100 CC. Lösung, indem man auch hier mit Uranlösung kalt ein wenig übersättigt und dann im Wasserbade zurücktitrirt. Verwendet man hierbei eine Lösung von Uranoxydacetat, von welcher 1 CC. 0,005 Gm. Phosphorsäure fällt, so drücken die an der Uran-Bürette abgelesenen Zahlen nach Abzug der verbrauchten CC. Phosphorsalzlösung direct Procente an Phosphorsäure aus. Gegen Ende des Titrirens verdünnt man die Flüssigkeit, in welcher der Uranniederschlag suspendirt ist, zweckmässig mit etwa 10 CC. Wasser und rührt längere Zeit kräftig um. Die Endreaction kann dann in der Flüssigkeit über dem sich absetzenden Niederschlage schärfer beurtheilt werden. Auf 0,2 Proc. genau lässt sich ohne Schwierigkeit die Bestimmung ausführen. Die Endreaction muss auf Zusatz von 0,2 CC. der gleichwerthigen Phosphorsalzlösung vollständig verschwinden.

Behufs Analyse der Superphosphate wird ein Quantum von circa 50 Gm. in einem Mörser möglichst fein zerrieben, davon ein Quantum von 20 Gm. in einem Kolben mit circa 900 CC. destill. Wasser übergossen und unter bisweiligem Umschütteln 4—5 Stunden an einem Orte von mittlerer Temperatur (15—18° C.) bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit ist das saure Kalkphosphat in Lösung übergegangen. Warmes oder heisses Wasser oder ein Beiseitestellen an einen warmen Ort darf hier nicht in Anwendung kommen, weil in der Wärme aus dem sauren Phosphat und dem etwa gegenwärtigen neutralen Phosphat und Kalkbicarbonat unter Ausgleichung der Bestandtheile theilweise unlösliches Phosphat entstehen und ein zu niedriges Resultat geben kann. Die Superphosphatlösung wird bis auf 1000 CC. verdünnt und dann filtrirt. Von dem Filtrat werden 50 CC., welche 1 Gm. Superphosphat entsprechen, zur volummetrischen Prüfung verwendet.

Das Zurückgehen der Superphosphate, d. h. ein allmäliges Schwinden der löslichen Phosphorsäure und die Zunahme des basischen oder unlöslichen Phosphats, erklärt *Millot* 1) durch unvollkommene Zerkleinerung des Materials; im Innern der kleinen Stücke bleibt Triphosphat und

Kalkcarbonat unzersetzt, und die aussen gebildete Phosphorsäure wirkt später langsam darauf ein, wodurch ein Theil der Säure von Neuem unlöslich wird; 2) durch den allmäligen Uebergang des in den Superphosphaten enthaltenen Eisenoxyduls in Eisenoxyd, welches eine grössere Menge Säure bindet.

Wegen der bei der Analyse der Superphosphate zu häufig vorkommenden, oft recht erheblichen, Differenzen hat ein Consortium betheiligter Chemiker (unter Vorsitz des Prof. *Henneberg*) folgendes Verfahren der Analyse der Superphosphate als Norm aufgestellt:

Superphosphate mit geringerem Eisen- und Thonerdegehalt werden in einer Menge von 20 Gm. in einer Reibschale unter Wasser zerdrückt (nicht feingerieben), in eine Literflasche gespült, zwei Stunden öfters umgeschüttelt, dann mit Wasser aufgefüllt und filtrirt. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt.

Bei grösserem Eisen- und Thonerde-Gehalt wird keine Digestionszeit gelassen, sondern nach sorgfältigem Umschütteln sogleich abfiltrirt.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure durch Titrirung mit salpetersaurem Uranoxyd ist nur bei solchen Superphosphaten anzuwenden, aus welchen essigsaures Natron weniger als 1 Proc. phosphorsaures Eisenoxyd (und Thonerde) abscheidet. Den Titer der Uranlösung nimmt man mit einer Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk. Titrirung mit Natronphosphat giebt nämlich einige Zehntel Procent Phosphorsäure weniger, als der Gewichtsanalyse entspricht. Die Lösung des sauren Kalkphosphats, welche sich aus käuflichem Superphosphat darstellen lässt, macht man von der Stärke, dass sie in 1 CC. circa 0,0025 Phosphorsäure enthält, und stellt damit die Uranlösung so, dass 1 CC. derselben 0,005 Phosphorsäure entspricht.

Zu 40 CC. der zu prüfenden Superphosphatlösung setzt man 10 CC. der gebräuchlichen Lösung von Natronacetat. Die Endreaction ist durch zerriebenes Blutlaugensalz oder eine ganz frisch bereitete Lösung desselben herbeizuführen, da die letztere, längere Zeit aufbewahrt, das rechtzeitige Erscheinen der Endreaction beeinträchtigt.

Die eisenreicheren Superphosphate sind gewichtsanalytisch zu untersuchen, da der Niederschlag mit essigsaurem Natron keine constante Zusammensetzung hat. Man dampft die zu prüfende Superphosphatlösung zuvor mit Salpetersäure ab, um Kieselerde und organische Substanz zu entfernen, fällt dann in concentrirter Lösung durch eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon. Der Niederschlag wird in wenig Ammon gelöst, die Lösung mit Salzsäure annähernd neutralisirt, mit einer Magnesiamixtur versetzt, welche anstatt schwefelsaurer Magnesia die aequivalente Menge Chlormagnesium enthält, und nach einiger Zeit ihr Volumen um $^1/_3$ durch verdünntes Ammoniak (1 : 3) vermehrt. Schwefelsaure Magnesia giebt zu hohe Resultate, da sie in den Niederschlag übergeht und sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt.

Dungschwarz (Knochenkohlendünger). Mit diesem Namen belegt man die Knochenkohle enthaltenden und nur noch als Dungsubstanz

zu verwerthenden Rückstände aus den Zuckerraffinerien. Sie sind von verschiedener Consistenz, meist von schwarzer oder sehr dunkeler Farbe und von der mannigfaltigsten Zusammensetzung. Da dies Dungmaterial sehr gesucht ist, wird auch der vielfältigste Mischmasch damit vorgenommen. Die hauptsächlichsten Bestandtheile sind Knochenerde, Kohle, stickstoffhaltige organische Substanz (z. B. Blut).

Als Verfälschungen sind angegeben: Steinkohlen, schwarzer Schiefer, Holzkohlen, Torf, Dammerde, Thon, Sand, geschwärzte Kreide und ähnliche Stoffe.

Die analytische Untersuchung geschieht ganz in ähnlicher Weise wie die der Knochenerde. Die Bestandtheile der vornehmlichsten Art sind:

			Gute Sorte	
Kohlige Substanz	10—14	Proc.	14	Proc.
Kalkphosphat	60—70	„	60	„
kohlensaure Kalkerde	6— 9	„	6	„
Stickstoff	1— 5	„	3	„
Eisenoxyd, schwefelsaure Kalkerde, Alkalien etc.	4—10	„	6	„
Wasser	8—20	„	10	„
Sand etc.	1—10	„	1	„

Das Wasserquantum wird durch Trocknen des Dungmittels im Wasserbade gefunden, die organische oder kohlige Substanz durch den Verlust, den die ausgetrocknete Knochenkohle beim Glühen erleidet, das Kalkphosphat nach dem S. 501 etc. angegebenen Verfahren, der Stickstoff in gleicher Art wie bei Untersuchung des Guanos. Sand etc. bleibt beim Auflösen des Glührückstandes in Salzsäure zurück.

Die Werthbestimmung des Dungschwarzes ist von dem Stickstoff- und Kalkphosphatgehalt (Knochenerdegehalt) abhängig.

Der norwegische Fischguano gehört zu dem stickstoffhaltigen Kalkphosphatdünger. Der Stickstoffgehalt beträgt 7—8,5 Proc., der Phosphorsäuregehalt 12—14 Proc. Das sogenannte Fleischmehl enthält 6—7 Proc. Stickstoff und bis zu 10 Proc. Phosphorsäure.

Hornmehl enthält in Procenten 12—13 Stickstoff, 75—80 Hornsubstanz, 10—13 Knochenerde.

Werthbestimmung der Dungstoffe.*) Der Kaufwerth eines Dungstoffes wird nach der Grösse des Gehalts an Stickstoff, löslicher und unlöslicher Phosphorsäure oder Knochenerde etc. berechnet. Dazu addiren

*) Vor dem Jahre 1862 lieferte der Chemiker die Analyse des Dungstoffes an den Landwirth ab, welcher aus den Zahlen und chemischen Namen nicht mehr herauslesen konnte, als was er in gedruckten Büchern bereits angegeben fand. Er erhielt damit nur einige Gewissheit über die Identität des Dungstoffes. *Hager* war es zuerst, welcher den Chemiker verpflichtet hielt (ph. Centralh. 1862, Nr. 34), den analytischen Resultaten den Werth des Dungmaterials, aus den Bestandtheilen berechnet, beizufügen. Damit wird der Landwirth in den Stand gesetzt zu beurtheilen, ob der Dungstoff preiswürdig ist oder nicht. Die Verfälschung des Peruguanos war gar nicht ungewöhnlich. Damals berechnete *Hager* den Stickstoffwerth aus dem Preise des besten Guanos.



sich die Werthe einiger Substanzen von untergeordnetem Dungwerthe, wie Kalkcarbonat, Kalksulfat, Magnesiasulfat.

Der Preis des Stickstoffs wird aus dem Preise des gereinigten Ammonsulfats berechnet und halb so gross angenommen, als er in diesem Salze kostet. Das gereinigte Ammonsulfat des Handels enthält 20 Proc. Stickstoff, 1 Ctr. des Salzes kostet 40,0 Mark, folglich kostet 1 Pfd. Stickstoff $\left(\frac{40,0}{20} = 2,0; \frac{2,0}{2} =\right)$ 1,0 Mark. Im Peruguano stellte sich zur Zeit, als die Zufuhren dieses Dungstoffes seltner wurden, der Preis pro Pfd. Stickstoff zu 0,9—0,96—1,0 Mark. Der Preis des Stickstoffs in Nitraten ist nur $^4/_5$ soviel werth als im Ammon.

Der Preis des basischen Kalkphosphats ($3CaO,PO^5$) ist gleich dem Preise eines mittelfeinen Knochenmehles, vorausgesetzt, dass sich das Kalkphosphat in höchst feiner Vertheilung im Dungstoffe vorfindet. Der Preis des gedachten Knochenmehls ist 9,0 Mark, das Pfd. Kalkphosphat hat also einen Werth von 0,09 Mark. Das Pfd. Phophorsäureanhydrid wird sich, da das basische Kalkphosphat 46 Proc. enthält, auf 0,196 oder 0,2 Mark berechnen. In den gepulverten Phosphoriten ist ihr Preis nur halb so hoch.

Der Preis der löslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten ist doppelt so hoch anzunehmen als derjenige der unlöslichen. Hat letztere einen Werth von 0,2 Mark, so ist der Werth der löslichen Säure ($2 \times 0,2 =$) 0,4 Mark.

Der Preis des Kalksulfats (CaO,SO^3) ist gleich $^5/_4$ des Preises des zu Dungzwecken gemahlenen Gypses. Kostet der Ctr. des letzteren 1,33 Mark, so kostet das Pfd. wasserfreien Kalksulfats

$$\left(1,33 \times {}^5/_4 = 1,6625; \frac{1,6625}{100} =\right) 0,0166 \text{ Mark.}$$

Der Preis des Kalkcarbonats (CaO,CO^2) ist dem des Kalksulfats gleich anzunehmen.

Die Preise der folgenden Substanzen fluctuiren, es können jedoch als Durchnittspreise pro Pfd. angenommen werden:

Kali (KO) zu 0,25 Mark, Magnesia (MgO) zu 0,06 Mark, organische Substanz ohne Stickstoff zu 0,05 Mark.

Fette. Fette Oele. Thier- und Pflanzenfette. Die Fette im Allgemeinen theilt man zunächst in zwei Schichten, nämlich in flüssige und nichtflüssige, natürlich in Beziehung zu einer mittleren Temperatur (16—18° C.) Zu den festen oder nichtflüssigen gehören Talg (Fett der Wiederkäuer), Butter, Wallrath, Schweinefett, überhaupt das Fett der meisten warmblütigen Thiere, Cocosöl, Palmöl, Cacaoöl, Muskatnussöl, Wachs. Die meisten Frucht- und Samenöle und die Fette der Seethiere sind dagegen flüssige Fette. Hierher gehören Olivenöl, Erdnussöl, Mandelöl, Mohnöl, Leinöl, Rüböl, Hanföl, Sonnenblumenöl, Senföl, die Thrane.

Die Schmelzpunkte der festen oder nichtflüssigen Oele liegen bei

Butter der Kuh	27—30° C.	Menschenfett	22—26° C.
Cacaobutter	25—27 „	Muskatbutter	25—27° „

Dachsfett	25—28° C.	Pferdefett	50—60° C.
Elefantenfett	26—28 „	Rindertalg	36—40 „
Fuchsfett	50—54 „	Schweineschmalz	28—32 „
Gänsefett	22—25 „	Wachs, gelbes	60—63 „
Hasenfett	45—48 „	Wachs, weisses	65—69 „
Hundefett	23—27 „	Wachs, japanisches	50—60 „
Kalbsfett	45—55 „	Wallrath	38—47 „
Kameelfett	50—55 „	Ziegentalg	30—33 „

Die flüssigen Fette ordnet man nach ihren Eigenschaften in drei Klassen: in 1) fette Oele, 2) trocknende Oele, 3) unbestimmte Oele.

1) Fette Oele (Oelsäureglyceride) oder nichttrocknende Oele trocknen, mit der atmosphärischen Luft in Berührung, nicht zu einer fadenziehenden oder salbendicken oder festen Masse ein. Sie bleiben schmierig, wenn sie sich auch verdicken, und werden jedenfalls ranzig von Geruch und Geschmack. Sie bilden sämmtlich im Contact mit Salpetrigsäure Elaïdin. Die wichtigsten fetten oder nichttrocknenden Oele sind:

Behenöl
Erdmandelöl
Erdnussöl
Klauenfett
Mandelöl
Olivenöl (Baumöl)
Ricinusöl
Rüböl.

2) Trocknende Oele (Leinölsäureglyceride) unterscheiden sich dadurch, dass sie sich an der Luft verdicken und endlich zu einer festen Masse eintrocknen, dass sie ferner durch Salpetrigsäure nicht in Elaïdin verwandelt werden. Die wichtigsten trocknenden Oele sind:

Dotteröl
Hanföl
Kürbisöl
Leberthran
Leinöl
Mohnöl
Nussöl
Thran
Traubenkernöl.

Die Thransorten, welche keine trocknenden Oele sind, aber nicht Elaïdin bilden, mögen dieser Abtheilung zugezählt werden.

3) Unbestimmte Oele stehen zwischen trocknenden und nichttrocknenden Oelen. Mit Salpetrigsäure im Contact bilden sie nur sehr langsam und unvollkommen Elaïdin. Hierher gehören:

Baumwollensamenöl
Buchheckeröl
Madiaöl
Pfirsichkernöl
Sesamöl
Sonnenblumenöl.

Elaïdinprobe. Die Reaction, welche der hier angegebenen Classification der fetten Oele zum Grunde gelegt ist, bezeichnet man mit Elaïdinprobe. Sie besteht darin, dass man in einem Reagircylinder gleiche Volume des Oels und circa 25procentiger Salpetrigsäure giebt, einmal durchschüttelt, dann einige Schnitzel Kupferblech oder Stückchen Kupferdrehspäne einträgt und bei Seite stellt. Die Operation geschieht in der Temperatur der gewöhnlichen Zimmerwärme und am Tageslicht. Man beobachtet öfter, von Viertel- zu Viertelstunde, und sucht die Zeit zu bestimmen, in welcher ein Erstarren, die Elaïdinbildung, eintritt.

Elaïdinprobe.

(Temperatur 15—20° C.

Oel.	Nach ¼—2 Stunden erscheint die Mischung:	Nach 8 Stunden bis 2 Tagen ist die Mischung
Nicht trocknende Oele.		
Olivenöl oder Baumöl	weisslich trübe, oft durch die Farbe des ursprünglichen Oels modificirt.	je nach Farbe des Baumöls weisslich oder weisslich gelbbraun, starr, beim Rühren körnig. Die starre Masse erscheint äusserlich wie eine gleichmässige Masse (nach 4—8 Stunden).
Provenceröl	weiss oder weisslich trübe	weiss oder gelblichweiss, starr, beim Rühren körnig. Sie erscheint als eine ziemlich gleichmässige Masse (nach 4—8 Stunden).
Arachisöl	ebenso.	ebenso.
Mandelöl (aus süssen Mandeln)	weiss, trübe	weiss oder weisslich, starr, beim Rühren körnig. Es erscheint als eine gleichmässige Masse (nach 8—12 Stunden).
Mandelöl (aus bitteren Mandeln)	weiss oder gelblichweiss, mehr oder weniger trübe	gelblich, nur zum Theil starr, obere Schicht der Fettsubstanz halbflüssig und durchsichtig (nach 1 Tage).
Ricinusöl	weisslich	weisslich und starr (nach 8 Stunden und auch früher).
Rüböl (rohes)	gelbbraun oder röthlichbraun	röthlich gelbbraun, flüssig, erst nach 16—24 Stunden starr, bräunlich oder gelbbräunlich, mehr oder weniger körnig beim Umrühren. Die Körnchen erscheinen mit einer öligflüssigen Schicht umhüllt. Die starre Oelschicht erscheint meist nicht gleichmässig in Consistenz und Farbe.
Rüböl (raffinirtes)	weissgelblich bis gelb oder röthlichbräunlich, je nach der Reinheit des Oeles	röthlich gelbbraun, flüssig, erst nach 16—24 Stunden starr, gelblich oder gelb, beim Umrühren körnig oder breiigschmierig. Die Körnchen sind von einer Oelschicht umhüllt. Nur zuweilen erscheint die starre Oelschicht nicht gleichmässig in Consistenz und Farbe.

Oel.	Nach $^1/_4$—2 Stunden erscheint die Mischung	Nach 8 Stunden bis 2 Tagen ist die Mischung
Nicht trocknende Oele.		
Specköl	weissgelblich	stellenweisse durchscheinend, weissgelblich oder gelblich, etwas körnig, steif, zuweilen mit einer oberen halbflüssigen Schicht, die aber nach 15—25 Stunden ebenfalls starr wird.
Knochenöl	weissgelblich	fast starr, die klare, gelbe Oelschicht ist mit einer krystallinischen weisslichen, kleinkörnigen Abscheidung gleichmässig durchsetzt (nach 1 Tage).
Oel der Waldameisen	dem Provenceröl ähnlich	dem Provenceröl ähnlich (nach 20 Stunden).
Unbestimmte Oele.		
Baumwollensamenöl (gereinigtes)	röthlichgelb oder bräunlich	breiig oder breiigflüssig, oft zu $^1/_3$—$^1/_2$ der Oelschicht mit klarem braungelbem Oele durchsetzt. Die festen Abscheidungen sind an einzelnen Stellen der Oelschicht angehäuft (nach 1 Tage).
Buchheckeröl	gelblich oder röthlichgelb	dickflüssig, wenig klar, nach 2 Tagen nur unbedeutende Elaïdinabsonderung.
Sesamöl	roth bis dunkel hochroth	schmutzig gelbbräunlich oder schmutzig röthlichbraun, undurchsichtig, breiigflüssig. Zuweilen scheidet sich oberhalb oder unterhalb eine durchsichtige flüssige Oelschicht ab (nach 1 Tage).
Sonnenblumenöl	schwach röthlich oder gelb	bräunlichgelb, breiigflüssig (nach 1 Tage).
Pfirsichkernöl und Aprikosenöl des Handels	gelblich oder rothgelb	gelb, breiigflüssig, mit einigen starren Abscheidungen (nach 1 Tage).
Trocknende Oele.		
Hanföl	grün	flüssig, ziemlich klar, gelb.
Krotonöl	etwas heller als Krotonöl	dickflüssig klar, heller als Krotonöl.
Leberthran	je nach der Farbe des Leberthrans weissgelblich, bräunlich od. röthlichbraun	gelbroth oder röthlichbraun, flüssig, durchsichtig.
Leinöl	kaum verändert	röthlichbraun, flüssig, durchsichtig.
Mohnöl	kaum verändert	röthlich gelbbraun oder röthlichgelb, flüssig, durchsichtig.
Nussöl	kaum verändert	flüssig, klar, gelb.

Gemische von nicht trocknendem mit trocknendem Oele. Liegt ein fettes Oel vor, welches mit einem trocknenden Oele verfälscht ist, so ist dieser Umstand durch die Elaïdinprobe leicht zu erforschen. Zunächst ist die Elaïdinmasse entweder halbflüssig oder von flüssigen Schichten durchsetzt, oder eine flüssige Oelschicht lagert über der Elaïdinmasse. Zur näheren Constatirung dieser Fälschung wiederholt man die Elaïdinprobe, lässt aber nach Verlauf eines Tages die unberührte und nicht geschüttelte Elaïdinmasse circa 12 Stunden an einem Orte von 22—25° C. stehen und bringt sie, ohne umzurühren, an einen Ort von gewöhnlicher Temperatur. Gemeinlich erstarrt hier das von dem flüssigen Oele freiwillig sich absondernde Elaïdin, und man findet das trocknende Oel entweder auf der Elaïdinmasse obenauf schwimmend oder diese in ziemlich scharfbegrenzten Schichten durchsetzend, zuweilen selbst inmitten der Elaïdinmasse eingeschlossen. Man stellt nun die Masse an einen Ort von + 8 bis 10° C. auf eine tarirte, vielfach zusammengelegte Schicht Fliesspapier, welche das flüssige Oel einsaugt. Das Mehrgewicht des Papiers ist annähernd die Menge des eintrocknenden Oeles oder man sammelt nach einiger Zeit die Elaïdinmasse und wägt sie, um die Menge des nicht eintrocknenden Oeles zu erfahren.

Schwefelsäureprobe. Eine Schwefelsäure von der Concentration der Englischen (1,820—1,830 spec. Gew.) giebt mit einigen Oelen charakteristische Reactionen. Eine concentrirtere Säure wirkt schnell verkohlend. Die Schwefelsäureprobe, welche nur zum Nachweise der Identität eines Oeles dient, wird in folgender Weise ausgeführt: Man stellt ein Uhrgläschen auf ein weisses Papier und giesst in das Uhrglas circa 8 Tropfen des Oeles und 2 Tropfen jener Englischen Schwefelsäure, so dass diese letzteren vom Rande des Gefässes in das Oel fliessen. Es entstehen dann folgende Farbenreactionen:

Schwefelsäureprobe.

Oele	Ohne umzurühren	Nach einigem Umrühren
Arachisöl	gelb	grünlichbraun
Fischthran	roth, nach und nach violett	braunroth bis dunkelbraun
Leberthran	zuerst violett, dann roth	braunroth mit violettem Rande, zuletzt dunkelbraun
Leinöl	braunroth	schwarzbraun
Madiaöl	schwach braunroth	olivengrün
Mandelöl	klar, gelb	schmutzig gelb
Mohnöl	gelb	bräunlich olivengrün
Olivenöl	gelb	schmutzig braun
Provenceröl	gelb	schmutzig braun
Ricinusöl	sehr wenig blassbräunlich	matt schmutzig bräunlich
Rochenleberthran	hellroth	dunkelviolett
Rüböl, rohes	grünlichblau	grünlichblau
Rüböl, raffinirtes	bräunlichgelb	—
Schmalzöl oder Specköl	bräunlichgelb	braun

Reagentien zur Prüfung der Oele (nach *Calvert*) sind:

1) Aetznatronlauge. Diese dient hauptsächlich zum Nachweise der Identität eines Oeles, besonders aber zur Erkennung des Thranes. 4 Th. trocknes Aetznatron in 6—7 Th. destillirtem Wasser gelöst oder eine Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. 1 Volum dieser Lösung wird mit circa 4—5 Volumen des Oels geschüttelt und bis zum Aufkochen erhitzt. Bei Ricinusöl bleibt die Mischung schön weiss, bei Rüböl, Mohnöl, Wallnussöl, Sesamöl, Klauenfett gelblich weiss, bei Leinöl gelb und flüssig, bei Baumöl bräunlich, bei Hanföl braungelb und starr, bei Thran und Leberthran dunkelroth. Die entstehende Seife der trocknenden Oele ist weich, die der nicht trocknenden Oele meist hart.

2) Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew. (gemischt aus 10 Gew.-Th. conc. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. und 7 Th. destill. Wasser). Es wird 1 Vol. mit 5 Vol. Oel durchmischt und 10 Minuten stehen gelassen. Leinöl und auch Hanföl werden dadurch intensiv grün, Thran roth gefärbt.

3) Schwefelsäure von 1,530 spec. Gew. (gemischt aus 10 Gew.-Th. conc. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. und 6 Th. destill. Wasser). Es wird 1 Vol. mit 5 Vol. des Oels durchschüttelt und 5 Minuten stehen gelassen. Wallnussöl, Leinöl, Hanföl, Sesamöl färben sich grün (Olivenöl grünlich), Thran roth.

4) Schwefelsäure von 1,635 spec. Gew. (gemischt aus 10 Gew.-Th. conc. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. und 4 Th. destill. Wasser). Verfahren wie bei Reagens 3.

5) Salpetersäure, 25procentige. Es wird 1 Vol. mit 5 Vol. Oel stark durchschüttelt und 5 Minuten bei Seite gestellt.

6) Salpetersäure, 30procentige. Verfahren wie bei Reagens 5. Dient zur Erkennung von Sesamöl, Nussöl, Mohnöl, Hanföl.

7) Salpetersäure von 1,330 spec. G. oder mit 45 Proc. anhydrischem Säuregehalt. Verfahren wie vorstehend. Dient zur Erkennung von Sesamöl oder Wallnussöl in Olivenöl. 5 Minuten nach der Mischung setzt man einen Ueberschuss Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. hinzu.

8) Phosphorsäure von Syrupconsistenz (5 Th. Phosphorsäure von 1,120 spec. Gew. auf 1 Th. Rückstand eingedampft. Dient zur Erkennung von Thran in anderen Oelen und soll noch auf 1 Tausendtel desselben reagiren, indem sie eine rothe in Schwarz übergehende Farbenreaction giebt.

9) Salpetersäure von 1,330 und Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. zu gleichen Volumen gemischt. 1 Vol. der Mischung wird mit 5 Vol. Oel gemischt.

10) Königswasser, gemischt aus 25 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,330 spec. Gew. Es wird 1 Vol. mit 5 Vol. Oel gemischt und alsbald darauf Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. zugesetzt.

Reactionstabelle für Oele nach *Calvert.*

	Aetznatron	Schwefelsäure			Salpetersäure		Salpetersäure +	Aetzlauge	Phosphorsäure.	Schwefel- und Salpetersäure.	Königswasser. +	Aetznatron
	1,330.	1,475.	1,530.	1,635.	1,180.	1,220.	1,330.	1,330.				1,330.
Olivenöl	blassbraun	blass-grünlich	grünlich	grün	grünlich	grünlich	grünlich	weissflüssig	grünlich	orange	—	weissflüssig
Kokosöl	weisslich	—	schmutzig weiss	bräunlich	—	—	—	weiss fest	—	blass-orange	—	weiss starr
Rüböl	schmutzig gelbweiss	—	nelkenfarben	braun	—	—	—	weissflüssig	—	tiefbraun	—	schmierig weissgelb
Mohnöl	do.	—	schmutzig weiss	—	—	orangegelb	roth	rosaflüssig	—	blassgelb	—	rosaflüssig
Wallnussöl	do.	bräunlich	grün	braun	gelb	roth	tiefroth	rothstarr	gelbbraun	dunkel-braun	gelb	schmierig orange
Sesamöl	do.	grünlich	schmutzig grün	—	orangegelb	do.	do.	roth, unten braun	—	grün in Roth übergehend	do.	orange, unten braun
Ricinusöl	weiss	—	schmutzig weiss	—	—	—	—	schmierig weiss	—	braunroth	—	schmierig blassroth
Hanföl	braungelb, starr	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	schmutzig-grün	braungrün	braungrün	braun schmierig	grün	grün in Schwarz ziehend	grün	schmierig braun
Leinöl	gelb flüssig	grün	schmutzig-grün	grün	gelb	gelb	grün ins Braune übergehend	gelbflüssig	grünlich braun	do.	gelbgrün	flüssig orange
Schweine-schmalz	weissroth	trübweiss	trübweiss	bräunlich	—	—	blassgelb	flüssig	—	braun	—	flüssig braun
Klauenfett	schmutzig gelblich-weiss	gelblich	schmutzig-bräunlich	braun	blassgelb	blassgelb	blassbraun	weiss schmierig	—	braun	blassgelb	schmierig gelbbraun
Wallfischthran	dunkelroth	blassroth	roth	tiefbraun	do.	do.	roth	flüssig	dunkelroth	do.	do.	flüssig orange
Leberthran	do.	purpur	purpur	do.	—	—	do.	do.	do.	do.	gelb	do.

Verfälschung fetter thierischer oder vegetabilischer Oele mit Paraffin-, Steinkohlen- und anderen pyrogenen Oelen. Die Unterscheidung ist in sofern nicht schwierig, als Thier- und Pflanzenfette sich leicht verseifen lassen. Paraffinöle und andre pyrogene Oele verseifen sich nicht. Gemische aus beiden Arten untersucht man in der Weise, dass man mit Natronlauge verseift, im Wasserbade das Wasser abdampft und den Rückstand mit Aether oder Petroläther extrahirt. Die Seife bleibt ungelöst, das Paraffinöl geht in Lösung über. Das Abdampfen des Aethers oder Petroläthers nimmt man nicht in einer Schale vor, aus der sich ein grosser Theil der Lösung über den Rand hinwegziehen würde, sondern in einem tarirten Kölbchen.

Verfälschung eines Oeles mit Oelsäure. Man schüttelt in einem Reagircylinder gleiche Volume des Oels und einer wässrigen Lösung, aus 10,0 Gm. krystallisirtem Natroncarbonat, 1,0 Gm. Natronbicarbonat und 30,0 CC. destill. Wasser bereitet, tüchtig durcheinander und stellt an einem Orte von mittlerer Temperatur bei Seite. Bei Abwesenheit von Oelsäure scheiden sich beide Flüssigkeiten (mehr oder weniger trübe), bei Gegenwart der Oelsäure aber entsteht eine emulsionsähnliche Mischung, welche sich erst nach tagelangem Stehen unvollkommen schichtet. Alte fette Oele enthalten Spuren fetter Säuren, welche die Probe im Allgemeinen nicht stören. Behufs quantitativer Bestimmung der Oelsäure werden 10,0 Gm. des Oels mit 2,5 Gm. gepulvertem Natronbicarbonat und 25 Tropfen Wasser unter Umrühren im Wasserbade eine Stunde erhitzt und nach dem Erkalten mit Petroläther durch Schütteln oder unter Zerreiben extrahirt. Petroläther löst das fette Oel und von der etwa entstandenen Seife nur entfernte Spuren. Benzin ist hier nicht gut verwendbar.

Verfälschung eines Oeles mit Fichtenharz, Venetianischem Terpentin etc. Das Harz der Pinien entzieht man einem fetten Oele (Ricinusöl ausgenommen), wenn man ein gewisses Quantum desselben wiederholt mit 60proc. Weingeist erwärmt, durchschüttelt, erkalten lässt und decanthirt. Setzt man dem weingeistigen Auszuge einige Tropfen weingeistiger Bleiacetatlösung hinzu, so entsteht bei Gegenwart eines Harzes ein starker, weisser, käsiger oder klumpiger Niederschlag (eine weisse Trübung findet auch bei reinem Oel meist statt). Beim Verdampfen des weingeistigen Auszuges bleibt das Harz als Rückstand und wird gewogen. Die Menge des fetten Oels, welches von dem Weingeist von 0,9 spec. Gew. gelöst wird, ist sehr unbedeutend

Olivenöl, Baumöl. Spec. Gew. circa 0,916—0,918 bei 15—18° C. Erstarrt bei 0° bis — 2° und setzt schon bei + 5 bis 6° festes Oel ab. Verfälschungen des Baumöls kommen sehr häufig vor und zwar besonders mit Rüböl, Sonnenblumenöl, Dotteröl und Madiaöl. Bei der Untersuchung des Baumöls ist wohl zu beachten, dass es mehre Sorten dieses Oels giebt und daher auch die bezüglichen Reactionen sich etwas nuancirt erweisen können; dennoch dürften alle über 10 Procent betragende fremde Zumischungen leicht nachzuweisen sein, wenn auch die Erkennung der Art der Ver-

fälschung stets eine schwierige bleibt, und hat man immer nur auf solche Oele zu fahnden, welche im Handel billiger als rohes Baumöl sind.

Eine Verfälschung mit einem trocknenden Oele, ferner mit Sesamöl und Madiaöl ergiebt sich evident aus der Elaïdinprobe. Ein gutes Baumöl ist innerhalb der ersten zwei Stunden vom Beginn der Probe weisslich trübe oder gelblich weiss. Zeigt es dagegen eine gelbe, rothe oder bräunliche Färbung, so ist es immerhin verdächtig. Nach zwei bis sechs Stunden (je nach der Temperatur der Jahreszeit) findet man das gute Baumöl erstarrt, undurchsichtig, weisslich, weisslichgelb oder seltener weisslich gelbbraun. Beim Rühren mit einem Stäbchen ist die erstarrte Masse krümlich (mitunter sehr feinkörnig) und von nicht zu weicher Butterconsistenz, welche dem umrührenden Stäbchen einigen Widerstand leistet. Aeusserlich durch die Wandung des Reagirglases betrachtet, erscheint die erstarrte Masse gleichmässig und zusammenhängend. Ist das Oel mit fetten, aber unbestimmten Samenölen verfälscht, so findet erst nach 5—10—20 Stunden ein Erstarren statt, die erstarrte Masse ist mehr oder weniger röthlichgelb oder bräunlich gefärbt und an einzelnen Stellen von unregelmässigen Schichten eines flüssigen durchsichtigen Oels durchsetzt. Wird die erstarrte Masse, durch Hineinhalten des Reagirglases in Wasser von ungefähr 30—40° C., vorsichtig geschmolzen und dann wieder bei Seite gestellt, so findet man nach einem Tage die erstarrten Theile zwar dunkeler gefärbt, aber mehr vereinigt gruppirt und die flüssigen Oeltheile von rothbrauner dunkler Farbe oberhalb oder unterhalb zusammengeflossen. Je nach dem ursprünglichen spec. Gew. des zur Verfälschung benutzten Oels findet man auch sowohl in der frischen Elaïdinprobe wie in derselben nach dem Schmelzen die flüssige Schicht unter- oder oberhalb oder vertheilt durch die erstarrte Masse. Das Baumöl für die Technik, welches behufs Herabsetzung des Grenzzolles mit etwas Rosmarinöl oder Terpentinöl versetzt ist, wird in der Elaïdinprobe eine erstarrte Masse geben, die oberhalb eine winzige Schicht eines flüssigen Oeles trägt. Diese Schicht ist aber gemeinlich schärfer begrenzt und eben sehr dünn. Rüböl ist nun besonders dasjenige Oel, womit das Baumöl am meisten versetzt wird. Diese Verfälschung ergiebt sich zunächst aus der Elaïdinprobe. Das hiermit verfälschte Oel ist in den ersten zwei Stunden sicherlich nicht weisslich und eine Erstarrung findet erst viele Stunden nach der Zeit statt, wo sie beim reinen Baumöl längst eingetreten ist. Wenn die Erstarrung des reinen Baumöls selbst in der Sommerzeit schon nach sechs Stunden sicher stattgefunden hat, tritt sie bei dem mit Rüböl verfälschten nach 10—20 Stunden ein, sie tritt natürlich nach dieser Zeit nur theilweise ein, wenn das Baumöl mit einem trocknenden Oele (wie Dotteröl) verfälscht ist. Ist sie endlich eingetreten, so bleiben dennoch in der erstarrten Oelmasse entweder halb durchscheinende oder klare, kaum oder halbflüssige Oelansammlungen erkennbar, oder diese Masse ist sehr weich und schmierig, oder sehr weich und blasig. Fliesst die erstarrte Masse beim Neigen des Cylinders heraus, so liegt sogar eine sehr starke Verfälschung vor. Damit der in diesen Untersuchungen minder Bewanderte Anhaltspunkte gewinnt, ist die Ausführung von Parallelversuchen mit echten Oelen nothwendig.

War das Resultat aus der Elaïdinprobe entweder nicht entscheidend, oder kommt es darauf an, der Art der Verfälschung nachzuspüren, so greift man zu den oben in der Tabelle S. 511 angegebenen und zu den hier folgenden Nebenreactionen:

1) In einen circa 12 Millim. weiten Reagircylinder giebt man 6—7 CC. des Oels und 2—3 CC. einer weingeistigen 2proc. Silbernitratlösung*), schüttelt kräftig durcheinander, dass eine milchähnliche Flüssigkeit entsteht, erhitzt, jedoch so, dass die Flamme den Boden des Reagircylinders nicht berührt, bis zum Aufkochen, welches man 15 Secunden unterhält, und setzt endlich einige Stunden bei Seite. Eine Reduction des Silbernitrats oder vielmehr eine dunklere, braune oder braunrothe bis schwarze Färbung der Oelschicht stellt sich ein bei

rohem und gereinigtem Rüböl (meist braunroth)
entharztem Rüböl (dunkel braunroth)
gereinigtem Baumwollensamenöl (braun bis schwarz)
Knochenöl (braun bis schwarz)
Leinöl (dunkler, rothbraun)
Schmalzöl
Mandelöl (aus bitteren Mandeln) } nach mehrstün-
Pfirsichkernöl } digem Stehen.

Dagegen findet keine Veränderung, kein Dunklerwerden statt bei

Baumöl	Ricinusöl
Provenceröl	Hanföl
Arachisöl (Erdnussöl)	Buchecker̈öl
Sesamöl	Leberthran
Mandelöl (aus süssen Mandeln)	

Auf ein mit Rosmarin-oder Terpentinöl aromatisirtes Baumöl ist diese Probe nicht anwendbar. Die Beimischung von Rüböl ergiebt sich aus der Elaïdin- und aus dieser Silbernitratprobe, von Sesamöl aus der Elaïdinprobe (rothe Färbung im Anfange der Reaction und unvollkommene Erstarrung der Oelschicht), von Schmalzöl und Baumwollensamenöl nur aus dieser Silbernitratprobe; Hanföl, Buchecker̈öl (?) sind trocknende Oele und geben kein Elaïdin. — 2) Baumöl (3 Th.) giebt mit 10proc. Aetzammon (1 Th.) geschüttelt ein dickflüssiges, grau- oder gelblichweisses, höchst selten schön weisses Liniment, das raffin. Rüböl aber stets ein sehr weisses, rohes Rüböl ein gelbes Liniment, welches sehr bald starr wird. — 3) Durch Bestimmung des spec. Gewichts lässt sich mitunter bei starker Verfälschung ein Resultat erlangen. Spec. Gew. sind vom Rüböl 0,912—0,914, Baumwollensamenöl 0,919—0,920, Dotteröl 0,922—0,924, Madiaöl 0,925—0,930, Sonnenblumenöl 0,923—0,925, Sesamöl 0,922—0,924. Ein mit **Kupfer grün gefärbtes** Baumöl wird mit destill. Essig und einigen Tropfen Salpetersäure unter Erwärmen geschüttelt und die durch ein genässtes Filter gegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geprüft.

*) 0,5 Gm. Silbernitrat, gelöst in 1,0 Gm. Wasser und vermischt mit 25 CC. absolutem Weingeist.

Provenceröl stimmt in Betreff des specif. Gewichts und der Consistenz mit dem Baumöl überein, es darf jedoch keinen besonders merklichen Geschmack und Geruch und nur eine gelbliche Farbe haben. Die hauptsächlichsten Verfälschungen sind Sesamöl, Erdnussöl, Mohnöl, gereinigtes Baumwollensamenöl und Schmalzöl (Lardoil), auch wohl Oel aus enthülstem Rapssamen. Schmalzöl verräth sich durch den Geruch, wenn man etwas Oel auf der warmen trocknen Hand zerreibt. Im Uebrigen stellen sich alle diese Verfälschungen unzweifelhaft durch die Elaïdinprobe, und zwar aus der Zeitdauer der Elaïdinbildung, und durch die oben Seite 514 sub 1 angegebene Silbernitratprobe heraus. Das Provenceröl giebt immer eine ziemlich steife Elaïdinmasse von weisser oder weisslicher Farbe. Im Ganzen kommt die Untersuchung dieses Oeles mit dem des Baumöls überein. Mit Blei versüsstes Provenceröl wird wie das mit Kupfer grün gefärbte Baumöl untersucht, nur hat man den sauren Auszug vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoff mit Aetzammon alkalisch zu machen. Mit Specköl verfälschtes Oel setzt schon bei + 8° ein weisses feinkörniges Fett ab, während Provenceröl bei + 5° anfängt ein grobkörniges und gelbliches Fett abzusetzen. Die häufigste Verfälschung ist diejenige mit Sesamöl, welches sich aber im Anfange der Elaïdinbildung durch seine schöne rothe Farbe verräth. Arachisöl ist im Provenceröl kaum zu erkennen, und nur in grosser Menge würde es sich durch den eigenthümlichen Bohnengeschmack verrathen.

Mandelöl ist hellgelb oder strohgelb, dünnflüssig, ohne hervorstechenden Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht ist circa 0,916. Sein Erstarrungspunkt liegt bei 15 bis 20° C. Kälte. Das Oel der süssen Mandeln ist von dem der bitteren wesentlich unterschieden, denn ersteres erstarrt total bei der Elaïdinprobe in 10—20 Stunden zu einer blassgelben consistenten Masse, dagegen erstarrt das Oel der bitteren Mandeln und der Pfirsichkerne nur theilweise. Das im Handel vorkommende Mandelöl ist nur Oel aus bitteren Mandeln und Pfirsichkernen.

Mandelöl kann mit Sesamöl, kalt gepresstem Arachisöl, Mohnöl, Schmalzöl, Provenceröl verfälscht sein. Die Elaïdinprobe wird die Verfälschung mit Sesamöl, Schmalzöl und Mohnöl, auch einigermassen die der andern Oele anzeigen. Erdnussöl verräth sich durch den eigenthümlichen Bohnengeschmack. Provenceröl, Oel aus enthülstem Raps, Erdnussöl machen es dickflüssiger und auch gelber an Farbe. Das damit versetzte Mandelöl setzt beim Erkalten bis auf — 5 bis 10° C. erstarrtes Fett ab. In Betreff des erwähnten Rapsöls würde die Elaïdinprobe durch die Farbe des Elaïdins und auch die Silbernitratprobe S. 514 sub 1 Auskunft geben. Das Elaïdin des Mandelöls ist gewöhnlich weisslich oder weissgelblich. Ein mit Sesamöl verfälschtes Mandelöl wird durch die Elaïdinprobe erkannt und giebt auch mit Wasser und Gummi in einem Verhältnisse von 4, 3 und 2 selten eine gute Emulsion. Schmalzöl ist leicht durch den Geruch zu erkennen und setzt schon bei einer Temperatur von + 8° C. weisse Fettkörner ab.

Rüböl. Dieses Oel kommt roh und raffinirt in den Handel. Es wird aus Sommer- und Winterrübsen gewonnen und bietet daher einige Verschiedenheiten. Das specif. Gewicht ist bei 15° 0,913—0,914. Bei 3—5° unter Null beginnt es starres Fett abzuscheiden oder zu erstarren. Die Verfälschungen des Rüböls können die mit Thran, Harzöl und vielleicht auch trocknenden Oelen sein. Verfälschungen mit Sonnenblumenöl, Baumwollensamenöl, Mohnöl und ähnlichen andern werden nicht vorkommen, weil diese Oele stets einen höheren Preis als Rüböl haben. Die Beimischung von Südseethran und trocknenden Oelen verschlechtern es dagegen. Die Elaïdinprobe giebt genügende Anzeichen dieser Beimischungen, da ein gewöhnliches raffinirtes Rüböl innerhalb 30—40 Stunden sicher bis auf $^4/_5$ seiner Masse in Elaïdin übergeht. Die speciellere Prüfung auf Thran geschieht: 1) durch Hineinleiten von trocknem Chlorgase, welches thierische Fette stark bräunt (Rochenleberthran soll jedoch nicht dadurch gebräunt werden). 2) Durch Vermischen von 1 Vol. syrupsdicker Phosphorsäure mit 5 Vol. des Oels (nach *Calvert*), wobei bei Gegenwart von Thran (selbst $^1/_{1000}$) eine starke rothe, hernach in Schwarz übergehende Färbung eintritt. 3) Durch Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew. und 5 Vol. Oel; hierdurch wird bei Gegenwart von Thran eine rothe Färbung erzeugt. Dieselbe Probe zeigt Leinöl oder Hanföl an, wenn eine grüne Färbung stattfindet. 4) Durch Vermischen und Erhitzen bis zum Kochen von 1 Vol. Aetznatronlauge (1,33 spec. Gew.) mit 5 Vol. Oel. Thranhaltiges Oel giebt eine rothe Mischung. 5) Durch Darstellung eines Liniments durch Vermischen von 3 Th. Oel mit 1 Th. Aetzammon (0,960 spec. Gew.) Raffinirtes Rüböl giebt ein sehr weisses Liniment, welches nach einigem Stehen nicht mehr flüssig ist. Bleibt das Liniment flüssig oder scheidet es sich in Schichten, so ist eine Verfälschung mit Thran oder auch Harzöl angedeutet, ebenso wenn das Liniment gefärbt ist. Ist jedoch das Rüböl schlecht raffinirt, so kann dieser letztere Fall auch eintreten. Das mit Harzöl gefälschte Oel giebt ein sehr dünnflüssiges Liniment, das sich schon nach einigen Minuten entmischt. Harzöl lässt sich auch durch den Geruch erkennen. Beim Verseifen mit Kalilauge bleibt das Harzöl zu $^4/_5$ seiner Menge unverseift und kann mittelst Schwefelkohlenstoffs aus der Seife ausgezogen werden.

Ricinusöl ist sehr dickflüssig, schwach gelblich oder fast oder ganz farblos, geruchlos, von mildem, aber hintennach mässig kratzendem Geschmack. Spec. Gew. 0,955—0,960. In der Kälte setzt es starres weisses Oel ab, erstarrt aber selbst erst bei 10—15° Kälte. Die Reinheit des Ricinusöls ergiebt sich fürs erste aus der Elaïdinprobe, fürs zweite durch die Auflöslichkeit dieses Oeles in 4—5 Th. 90proc. Weingeistes (spec. Gew. 0,833), sowie in jedem Verhältnisse in absolutem Weingeist. Mit Petroläther oder Benzin gemischt bildet es in der Ruhe zwei bis drei verschieden specifisch schwere Flüssigkeitsschichten, indem es in diesen Kohlenwasserstoffen nur zum Theil löslich ist, andererseits auch von diesen Kohlenwasserstoffen gewisse Mengen löst. Verfälschungen mit Sesamöl und Schmalzöl werden angegeben; ersteres würde sich in der Elaïdinprobe mit Sicherheit,

das andere in der Silbernitratprobe (S. 514 sub 1) mit einiger Wahrscheinlichkeit erkennen lassen.

Leinöl. Nussöl. Mohnöl. Die Prüfung dieser trocknenden Oele beschränkt sich vorzugsweise auf die Elaïdinprobe, denn die trocknenden Oele bilden kein Elaïdin. Sind sie mit fetten oder unbestimmten Oelen (besonders Rüböl) verfälscht, so werden sich im Verlauf von 36—48 Stunden Elaïdinkörner absetzen. Ein mit fettem Oele versetztes trocknendes Oel kann nicht in der Malerei und als Firniss verbraucht werden. Mohnöl ist besonders der Verfälschung mit Sonnenblumenöl ausgesetzt, es ist aber diese Verfälschung durch die gedachte Probe sehr gut zu constatiren.

Neben vielen anderen Verfälschungen des Leinöls kommt in neuerer Zeit nach *Morell* auch eine solche durch fast gänzlich geruchlos gemachtes Codöl, (Cod-oil, eine Art hellfarbigen Thrans, schottischer Leberthran) und zwar in dem Maasse vor, dass man nicht im Stande ist, dem Geruche, sowie dem äusseren Ansehen nach in jenem Oele diese Beimischung zu vermuthen.

Um letztere nun auf eine sehr einfache Weise constatiren zu können, übergiesst man in einem Cylindergläschen 10 Gewichtstheile des zu prüfenden Oeles mit etwa drei Gewichtstheilen roher Salpetersäure, rührt vermittelst eines Glasstäbchens tüchtig um und überlässt das Ganze der Ruhe, worauf sich das Oel bald wieder von der Säure abscheidet.

Hat man es mit einem mit Codöl verfälschten Leinöl zu thun, so erscheint nach längerem Stehen die Oelschicht dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbt, während die auf dem Boden des Gefässes befindliche Säure eine hellorange- bis orange- und dunkelgelbe Farbe annimmt, je nach Anwesenheit des Verfälschungsmittels in kleinerer und grösserer Menge, dessen Existenz sich übrigens schon bei einem Zusatze von 3 Procent auf die erwähnte Weise zu erkennen giebt.

War das in Untersuchung gezogene Oel hingegen rein und unverfälscht, so wechselt dasselbe während des Umrührens seine Farbe in Meergrün, darauf in schmutziges Grüngelb und die abgeschiedene Säure erscheint dabei leicht hellgelb gefärbt. Um ein Oel als trocknendes und für Zwecke der Malerei brauchbares Oel zu bestimmen, giebt man in einen Reagircylinder circa 0,25 Gm. reines zerriebenes Kalihypermanganat und 4—5 CC. des Oels, kocht zwei bis drei Minuten, lässt erkalten, bestreicht mit dem Oele dünn eine Porcellanfläche und setzt den Aufstrich 5—6 Stunden der Wärme des Wasserbades aus. Nach dieser Zeit muss das Oel eine trockne glänzende durchsichtige Schicht bilden.

Leberthran (*Oleum Jecoris Aselli*) kommt in mehreren Sorten in den Handel. Er ist klar röthlich oder bräunlich oder gelb oder gelblich, von circa 0,930 spec. Gew., von eigenthümlichem mildem, an Fische erinnerndem Geschmack und Geruch; er erstarrt erst bei einer Kälte von 5—10° C. Zu seiner Lösung bedarf er 30—40 Th. absoluten Weingeistes. Die Reaction ist meist schwach sauer. Weisser Leberthran ist nicht aus

Lebern der Stockfische und Dorsche bereitet. Verfälschungen sind fette Samenöle, Kolofon und Thrane, welche nicht Leberthran sind.

Zurückzuweisen sind Leberthrane (für den medicinischen Gebrauch), welche bei einer Temperatur von + 8° C. bereits weissliche oder gelbliche starke Abscheidungen machen und mit Schmalzöl verfälscht zu sein scheinen.

Der Leberthran erlaubt eine sehr sichere Prüfung. Wegen seines Gehaltes an Gallenbestandtheilen giebt er in der Schwefelsäureprobe eine sehr auffallende Reaction. Giesst man in ein Uhrgläschen, welches auf weisses Papier gestellt ist, 10—15 Tropfen Leberthran, dazu 2—3 Tropfen conc. Schwefelsäure und rührt nur sehr wenig mit einem Glasstäbchen um, so färbt sich der Leberthran da, wo die Mischung stattgefunden hat, braun und diese Stelle umzieht sich mit einem 2—3 Millim. breiten violetten Rande. Man kann auch den Leberthran mit einem 5fachen Volum Schwefelkohlenstoff mischen und mit conc. Schwefelsäure versetzen, um die schnell vorübergehende violette Farbenreaction zu erzielen. Ein mit rohem Rüböl verfälschter Leberthran giebt eine ähnliche Reaction, doch documentirt sich dieses Oel, sowie andere fette und unbestimmte Oele, durch die Elaïdinprobe, denn Leberthran erstarrt nicht und bleibt flüssig, setzt auch innerhalb zweier Tage keine Elaïdinkörner ab. Ein mit trocknenden Oelen und Kolofon gemischter Leberthran besteht die Schwefelsäureprobe nicht. Mit Kolofon verfälschten Leberthran schüttelt man mit einem 4fachen Volum 80proc. Weingeistes aus, filtrirt durch ein mit 60proc. Weingeist gefeuchtetes Filter und dampft das Filtrat im Wasserbade ab. Der Rückstand ist dann auf Consistenz und seine Löslichkeit in 60proc. Weingeist und Fällbarkeit aus dieser Lösung mit Bleiacetat zu prüfen.

Den natürlichen Gehalt des Leberthrans an Jod und Brom kann man nur dadurch erforschen, dass man ihn mit Kali verseift, eintrocknet und einäschert. In der Asche findet man die erwähnten Haloide nach der bekannten Methode.

Cailletet hat ein besonderes Prüfungsverfahren für Leberthran empfohlen. Er bedient sich hierzu eines Säuregemisches, welches man dadurch herstellt, dass man 12,0 Gm. Phosphorsäure von 1,453 spec. Gew., 7,0 Gm. Schwefelsäure von 1,842 spec. Gew. und 19,0 Gm. Salpetersäure von 1,384 spec. Gew. in der vorstehenden Reihenfolge in eine Flasche giebt und unter äusserer Abkühlung die Mischung bewerkstelligt.

Zur Prüfung soll man 5 CC. Leberthran und 1 CC. jenes Säuregemisches 15 Secunden hindurch zusammenschütteln, dann 5 CC. Benzin, welches durch das Säuregemisch jedoch nicht gefärbt wird, dazusetzen, nochmals durchschütteln und bei Seite stellen. Die blanken bernsteinfarbenen und blonden Leberthrane färben sich mit dem Säuregemisch roth und eine halbe Stunde nach Zusatz des Benzins gelb; auch brauner Leberthran und Rochenleberthran färben sich mit dem Säuregemisch roth, alle übrigen Fischthrane aber dunkelbraun. Ein Leberthran, welcher 9 Proc. Fischthran enthält, färbt sich zwiebelroth, bei 13 — 14 Proc. Fischthran roth, bei 25—35 Proc. aber rothbraun. Diese Färbungen sollen stets eine halbe Stunde nach dem Benzinzusatze beobachtet werden.

Carl Schaper verdanken wir eine eingehende chemische Untersuchung (1869), aus welcher sich folgende Schlüsse ergeben:

1) Der Labrador-Leberthran ist im Wesentlichen ein Gemenge von trielaïnsaurem Glyceryloxyd und tripalmitinsaurem Glyceryloxyd, nebst geringen Mengen tristearinsauren Glyceryloxyds. Die procentische Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile ist folgende:

Palmitinsäure	25,511
Elaïnsäure	68,574
Glyceryloxyd	5,915

2) Die Basis der Fettsäuren ist also die gewöhnliche der anderen Fette. 3) Ausserdem enthält dieser Thran Spuren von Ammon, Trimethylamin, Essigsäure und Buttersäure. 4) Ferner eine noch nicht näher untersuchte flüchtige Säure, welche sich durch penetranten Fischgeruch auszeichnet. 5) Sein Jodgehalt beträgt 0,015 Proc. 6) Die äussere Beschaffenheit dieses Thrans und seine neutrale Reaction deuten auf grosse Sorgfalt, welche bei seiner Fabrikation beobachtet wird. 7) Die schon bei + 6° beginnende Ausscheidung von festem Fett unterscheidet den Labrador-Leberthran allerdings von dem gewöhnlichen Norwegischen; aus diesem Umstande aber für alleinige Zulassung des letzteren in der medicinischen Praxis Kapital schlagen zu wollen, wäre mindestens sonderbar. Noch sonderbarer muss aber die Behauptung bezeichnet werden, dass hier eine Verfälschung mit Stearin vorliege.

Fischthran. Thran, von dem eine Menge verschiedener Handelssorten existirt, giebt kein Elaïdin. Eine characteristische Probe auf Thran ist nicht bekannt und sind daher zu seiner Erkennung die physikalischen Eigenschaften zu beobachten. Verfälschungen mit Elaïdin gebenden Oelen sind leicht zu erkennen, weniger Verfälschungen mit trocknenden Oelen, wie Leinöl. Nach *Davidson* soll man den fraglichen Thran mit einem gleichen Volum 95proc. Weingeistes schütteln und zum Absetzen bei Seite stellen. Bei Gegenwart von Leinöl soll der Weingeist eine grünlichgelbe Farbe zeigen, reiner Thran aber ihn ungefärbt (?) lassen.

Harzöl ist ein Destillat aus dem Harze der Pinien, welches zuweilen zum Verfälschen von anderen fetten Oelen benutzt wird. Der Nachweis desselben ist einigermassen schwierig. Da Harzöl mit Aetzalkali sich nicht verseift, so lässt es sich durch Verseifung des damit verfälschten fetten Oeles und Extraction der eingetrockneten Seife zuerst mit Petroläther oder Benzin und dann mit Schwefelkohlenstoff absondern. Nach *Jüngst* bewirkt man die Trennung des Harzöles von dem fetten Oele durch 90proc. Weingeist, von welchem 100 Th. bei 15° C. 0,534 Th. Rüböl, 0,602 Th. Leinöl, 0,561 Th. Traubenkernöl und 4,97 Harzöl lösen. *Jüngst* lässt 20 CC. des verdächtigen Oels in eine 200 CC. fassenden Bürette mit einer bis zu 0,2 CC. gehenden Theilung eingiessen, dann die Bürette mit 90proc. Weingeist füllen, diese Flüssigkeiten wiederholt durchschütteln und dann 24 Stunden bei Seite stellen. Nach dieser Zeit findet man das Volum des Oeles vermindert. Diese Volumverminderung mit 20 multiplicirt giebt die Procente Harzöl in dem fetten Oele an.

Verzeichniss der fetten flüssigen Oele nebst ihren physikalischen Eigenschaften. Das spec. Gew. ist bei 16—18° C. bestimmt; die nicht trocknenden Oele geben starres Elaïdin, die trocknenden geben kein Elaïdin, die unbestimmten erstarren in der Elaïdinprobe nur theilweise.

Baumwollensamenöl, gereinigtes, (unbestimmtes Oel) ist gelblich, gelb bis bräunlichgelb, von circa 0,920 spec. Gew., erstarrt bei + 1 bis 3° C.; der Geschmack ist mild.

Behenöl oder Beenöl, Oel aus der Nuss einiger *Moringa*-Arten, (nicht trocknendes Oel) ist farblos oder gelblich, geruch- und geschmacklos, von circa 0,910 spec. Gew. Es wird schwer ranzig. Bei + 20° noch dickflüssig, bei + 25° dünnflüssig und dem Provenceröl ähnlich. In der Ruhe trennt es sich in zwei Schichten, von denen die untere starr, die obere flüssig ist. Dieses flüssige Oel erstarrt selbst in einer Kälte von 5 bis 10° C. nicht.

Buchecker öl, Buchöl, aus den Samen von *Fagus silvatica* (unbestimmtes Oel), ist gelblich, fast geruchlos und von mildem Geschmack, von 0,920 spec. Gew., beginnt bei — 13° dick zu werden und erstarrt bei — 17° C.

Crotonöl (unbestimmtes Oel), wird durch seine Entzündung und Pusteln erzeugende Einwirkung auf die Haut und die drastisch purgirende Wirkung erkannt. Vergl. S. 280, Bd. II.

Döglingsthran (von *Balaena rostrata*) ist gelblich, geruchlos, von widrigem Geschmack, 0,865 spec. Gew. Verdickt sich an der Luft und giebt bei der trocknen Destillation nur Spuren Akroleïn.

Dotteröl (ein trocknendes Oel) ist hellgelb, fast geruch- und geschmacklos, von 0,924 spec. Gew., erstarrt bei — 18° C.

Erdmandelöl, das Oel aus den Wurzelknollen von *Cyperus esculentus*, ist dem Mandelöl ähnlich.

Erdnussöl oder Arachisöl (nicht trocknendes Oel) ist farblos oder gelblich, von circa 0,915 spec. Gew., kalt gepresst geruchlos, heiss gepresst unangenehm riechend; es schmeckt nach Bohnen und erstarrt bei — 3° C.

Fischthran, Wallfischthran (trocknendes Oel) ist mehr oder weniger bräunlich, von widrigem, eigenthümlichem Geruch und Geschmack, circa 0,925 spec. Gew. Setzt gewöhnlich bei 0° C. festes Oel ab.
Haifischthran, spec. Gew. circa 0,870, erstarrt erst bei starker Kälte.

Hanföl (trocknendes Oel) ist dünnflüssig, frisch grünlich, nachher bräunlichgelb, von unangenehmem Geruch und fadem Geschmack, von circa 0,926 spec. Gew., wird bei — 15° dick, bei — 25° fest.

Leberthran (trocknendes Oel) ist klar gelblich, gelb, bräunlich, rothbräunlich, von saurer Reaction, eigenthümlichem mildem Fischgeschmack und Fischgeruch und circa 0,930 spec. Gew.

Leinöl (trocknendes Oel) ist von eigenthümlichem Geruch und Geschmack, kalt gepresst goldgelb, warm gepresst dunkler bis braungelb und

von stärkerem Geruch und Geschmack, von circa 0,934 spec. Gew., bei — 15° dicker und trübe werdend, bei — 27° C. zu einer festen Masse erstarrend.

Madiaöl (trocknendes oder unbestimmtes Oel) ist dunkelgelb, von eigenthümlichem Geruch und mildem Geschmack, häufig schon bei — 10° C. erstarrend, kalt gepresst erst bei — 20° erstarrend. Rohes Oel hat ein spec. Gew. von circa 0,930, raffinirtes ein solches von circa 0,926.

Mandelöl (aus süssen Mandeln nicht trocknendes, aus bitteren Mandeln und Pfirsichkernen unbestimmtes Oel) ist blass- oder strohgelb, dünnflüssig, von kaum merklichem Geruch und mildem Geschmack, circa 0,916 spec. Gew. Bei — 15° C. wird es trübe und dicklich, bei — 20° erstarrt es.

Mohnöl (trocknendes Oel) ist blass- oder strohgelb, dünnflüssig, von schwachem angenehmem Geruch und Geschmack, kalt gepresst von circa 0,923, heiss gepresst von 0,924 spec. Gew.

Nussöl, Wallnussöl (trocknendes Oel), grünlich, gelblich oder kaum gefärbt, von kaum erkennbarem Geruch, mildem Nussgeschmack, dickfliessend, von circa 0,925 spec. Gew. Bei — 18° verdickt es sich merklich, bei — 28° erstarrt es zu einer weissen festen Masse.

Olivenöl (nicht trocknendes Oel). Baumöl ist grünlich und von eigenthümlichem Geruch, Provenceröl ist gelb oder gelblich oder fast farblos, dicklich fliessend, geruchlos, süsslich mild schmeckend, von circa 0,916 spec. Gew. Ungefähr bei + 8° C. setzt es festes Fett ab, bei + 5° fängt es an zu gerinnen und bei + 2° wird es gewöhnlich starr.

Rapsöl, Rüböl (nicht trocknendes Oel), ist gelb oder gelbbraun, dicklich fliessend, das rohe Oel von geringem eigenthümlichem Geruch und ähnlichem mildem Geschmack. Raffinirt ist es hellgelblich, dünnflüssiger, von unangenehmem Geruch und Geschmack. Das spec. Gewicht variirt zwischen 0,911 und 0,914. Bei — 3 bis 4° scheidet das Rüböl starres Fett ab, bei — 6 bis 8° erstarrt es.

Ricinusöl wird von Vielen zu den trocknenden Oelen gerechnet. Nach den hier als Norm aufgestellten Principien gehört es zu den nicht trocknenden Oelen. Es ist sehr dickflüssig, farblos oder schwach gelblich, geruchlos, von mildem, nur hintennach etwas kratzendem Geschmack. von circa 0,959 spec. Gew., setzt zuweilen schon bei 0° starres Fett ab und erstarrt bei — 10 bis 15° C. Mit absolutem Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar. Vergl. Bd. II, S. 280.

Schmalzöl, Specköl (nicht trocknendes, bisweilen auch unbestimmtes Oel) ist wie Olivenöl flüssig, farblos oder fast farblos; bei + 10° bis 6° C. setzt es weisses starkes Fett ab und erstarrt bei + 3 bis 0°. Der Geruch entspricht dem Schweinefett oder Speck.

Senföl aus schwarzem Senfsamen (nicht trocknendes Oel) ist kalt gepresst*) gelb und geruchlos, von eigenthümlichem mildem Geschmack, kalt circa 0,915 spec. Gewicht und erstarrt erst bei — 15 bis 18° C. Ein Schwefelgehalt ist kaum nachweisbar.

*) Heiss gepresstes Oel aus schwarzem Senf kommt nicht vor.

Senföl aus weissem Senf (wahrscheinlich unbestimmtes Oel) ist dem vorigen im Ganzen ähnlich, von circa 0,913 spec. Gew.

Sesamöl (unbestimmtes Oel) ist gelb, von mildem Geruch und Geschmack, circa 0,921 spec. Gew., setzt bei 0° festes Oel ab und erstarrt bei — 5 bis 10° C.

Sonnenblumenöl (unbestimmtes Oel) ist gelblich, dünnflüssig, ohne besonderen Geruch und Geschmack, von 0,924 spec. Gew., bei — 15° erstarrend.

Weintraubenkernöl, Traubenkernöl, (trocknendes Oel) ist gelb oder bräunlich, fast geruchlos, mild schmeckend, von 0,918 spec. Gew., wird bei — 13° dick, bei — 18° starr.

Butter, Kuhbutter ist das gesammelte Fett aus der Milch der Kühe. Sie besteht hauptsächlich aus den Glyceriden der Stearinsäure, Oleïnsäure, Buttersäure, dann den Glyceriden der Caprin- und Caprylsäure, ist von weisslichgelber, gelblicher oder gelber Farbe, bei mittlerer Temperatur von der Consistenz des Schweinefettes, bei geringerer Wärme hart, bei 30—35° zu einem klaren Oel schmelzend, bei circa 20° wieder erstarrend, specifisch leichter als Wasser. Geschmack und Geruch sind mild und eigenthümlich. In Deutschland kommt sie mehr oder weniger mit Kochsalz vermischt in den Handel. Meist enthält sie noch etwas Wasser, Käsestoff und Milchbestandtheile, herrührend aus der Bereitung. Durch das Aussalzen der Butter gelingt es, diese möglichst frei vom Käsestoff und den Molken zu machen. Durch das Aussalzen wird das Gewicht der Butter nicht merklich vermehrt, denn das emulsionsähnlich von der Butter aufgenommene Wasser tritt in demselben Maasse aus, in welchem die Butter gesalzen wird oder Salz aufnimmt. Der mittlere Kochsalzgehalt einer Tischbutter ist 2,5 Proc., es ist aber nicht zu übersehen, dass eine gut ausgesalzene Butter sich mit einer grösseren Menge Salz, besonders einem vorher gut ausgetrockneten Kochsalz, vermischen lässt, so dass dieses in fester Form in der Butter angetroffen wird. Theils durch den Geschmack, theils durch das Gefühl beim Durchschneiden der kalten Butter mit dem Messer ist dieser Salzüberschuss zu erkennen. Butter, welche längere Zeit aufbewahrt werden soll (Dauerbutter), erfordert einen Kochsalzgehalt bis zu 8 Proc.

Die Farbe der Butter ist im Allgemeinen die strohgelbe oder gelbe. Die letztere Farbe trifft man besonders im Frühling und Sommer an, wenn die Kühe Grünfutter erhalten (Mai- oder Grasbutter). Im Spätherbst und Winter ist die Butter meist weisslichgelb, selbst gelblichweiss. Da die Consumenten der gelben Butter den Vorzug geben, so wird sie von den Producenten gewöhnlich gefärbt, z. B. mit Mohrrüben- (Möhren-)Saft, Curcumaaufguss, Orleans, Merliton (eingesalzene Blumen von *Calendula arvensis*) selten mit dem Aufguss aus Safflor, Gelbholz. Als eine Verfälschung ist diese künstliche Färbung nicht zu erachten, um so weniger als diese Farbstoffe in ungemein geringer Menge ausreichen, grössere Mengen weisslicher Butter zu färben. Orleans von der Grösse einer Erbse genügt zum Färben von 25 Pfund Butter. Dagegen sind aus Paris Fälle der

Färbung der Butter mit dem giftigen Chromgelb (Bleichromat) berichtet worden.

Verfälschungen der Butter sind Kartoffelmehl, Kartoffelbrei, Getreidemehl, Mohrrübenbrei.

Künstliche Butter wird aus dem Talge junger Rinder, frisch gepresstem Rüböl, Milchrahm, Salz, sämmtliche Substanzen in einem passenden Verhältniss gemischt und erwärmt, in einer dem Buttern ähnlichen Weise bereitet. Es mögen noch andere Vorschriften zur Darstellung künstlicher Butter existiren, immer wird aber diese Butter allein schon durch den Geschmack und Geruch zu erkennen sein, z. B. die aus dem Amerikanischen Schweinefett bereitete sogenannte Schmalzbutter.

Eine chemische Untersuchung polizeilicherseits kann sich nur auf fremde ungehörige Beimischungen, welche das Gewicht vermehren, so wie auf Färbung der Butter mit giftigem Farbstoffe erstrecken. Die Färbung mit Curcuma, Orleans, Mohrrübensaft ist gegenstandslos, indem sie einerseits von den Producenten nicht abgeleugnet wird und andererseits den Consumenten erwünscht ist. Ebenso wenig liegt der Polizei die Begutachtung der Butter, ob sie frisch, alt oder ranzig ist, ob.

Die Butterproben zur Untersuchung sollen nicht allein von der Oberfläche des Butterstückes oder der in einem Fasse oder Topfe befindlichen Butter entnommen werden, sondern auch aus der Mitte, am Grunde und von den Seiten, besonders bei der Fassbutter, bei welcher man bisweilen Falsificationen durch eine obere Schicht guter Butter verdeckt findet.

Behufs der Untersuchung giebt man

1) in einen gleichweiten Probircylinder (mit Fuss) eine gewisse Menge der Butter, circa 10 Grm., und setzt das Gefäss in Wasser von 50—60° oder an einen Ort von derselben Temperatur. Die Butter schmilzt und setzt sich innerhalb einer Stunde in dieser Wärme klar ab, vielleicht bleiben einige weissliche Flocken an der Wandung hängen und vermehren also den Bodensatz nicht. Die flüssige Fettschicht ist nach Einwirkung der erwähnten Temperatur völlig oder fast völlig klar und von strohgelber bis gelber Farbe. Der Bodensatz ist weisslich oder weissgelblich, meist locker und flockig und beträgt nach zweistündigem Absetzen bei einer guten Tischbutter nicht über den siebenten Theil des ganzen Buttervolumens. Er kann übrigens auch den sechsten und fünften Theil des Volumens, z. B. bei wenig gesalzner oder nicht gesalzner Butter einnehmen, ohne dass dadurch die Butter zum Genuss unbrauchbar wird. Ein solcher starker Bodensatz ist nur ein Zeichen eines ungenügenden Auswaschens und Aussalzens der Butter. Das Maass des Volumens Butterfett und flockigen Bodensatzes nimmt man mit einem Centimeterstabe. Nach dieser Maassbestimmung giesst man

2) circa 2 CC. der flüssigen Butterschicht in einen trocknen Probircylinder und, wenn eine Abkühlung bis auf circa 30° erzielt ist, circa 3 CC. reine concentrirte Schwefelsäure behutsam dazu und agitirt sanft, bis Mischung erfolgt ist. Es entsteht eine gelbe, bald in ein helles Gelbroth übergehende dickliche klare durchsichtige Flüssigkeit, welche bei mittlerer Temperatur nicht dunkler wird, aber nach ungefähr einer

halben Stunde gallertartig erstarrt und dann weniger oder nicht mehr durchsichtig ist. Bei Gegenwart von Talg oder Schweinefett ist die Mischung mit der Schwefelsäure anfangs gewöhnlich von derselben Farbennüance, unter starker Selbsterwärmung tritt aber alsbald ein Dunklerwerden ein, so dass die Mischung nach einer halben Stunde dunkelbraunroth oder braunschwarz erscheint.

3) In einen Probircylinder giebt man circa 5 CC. kalt gesättigte Boraxlösung und circa 2 Grm. der Butter, kocht unter gelinder Agitation einige Male auf und stellt zum Erkalten bei Seite. Die wässrige Boraxlösung erscheint dann etwas weisslich trübe, aber fast oder ganz farblos, die darauf schwimmende Butterschicht weiss oder weisslich. Wäre die Butter künstlich gefärbt, so würde die Boraxlösung mehr oder weniger braun erscheinen. In diesem letzteren Falle ist die sub 2 angegebene Reaction beziehungsweise werthlos, da eine künstlich gefärbte Butter sich in den meisten Fällen in ihrer Mischung mit Schwefelsäure dunkler färben wird.

4) In einen langen gleichweiten starken Probircylinder giebt man circa 5 Grm. der Butter und schmelzt sie an einem 60° C. warmen Orte, versetzt sie nun mit einem genau gleichen Volum Benzin, verschliesst mit einem Kork, schüttelt durcheinander und lässt die Mischung an einem Orte von circa 40° C. eine Stunde lang sedimentiren. Das Sediment ist hier etwas dichter und schärfer abgegrenzt als sub 1. Es besteht aus den Substanzen, welche nicht Butterfett sind, wie Käsestoff, Milchzucker, Salz, Wasser. Es wird bei guter Tischbutter den 20. bis 18. Theil des Volumens der ganzen Flüssigkeit umfassen, kann aber auch auf den 15. Theil hinaufgehen, ohne den Werth der Butter als Nahrungsmittel zu beeinträchtigen.

5) Behufs einer näheren Untersuchung des vorstehenden Sediments giesst man den grössten Theil der flüssigen Fettschicht ab und giebt den Rest mit Sediment in ein kleines Filter, welches vorher mit Benzin durchnässt wurde. Im Filter bleibt das wässrige Sediment zurück und muss nun mittelst Mikroskops und auch chemisch untersucht werden, indem man sowohl Jodwasser behufs Ermittelung des Stärkemehls, als auch Schwefelwasserstoffwasser behufs Erkennung der Gegenwart metallischer Substanzen heranzieht. Ein starkes Sediment kann auch Kreide, Thon, Gyps, Schwerspath enthalten, vielleicht auch Borax oder etwas Natroncarbonat, welche man zur Bindung einer grösseren Menge Wasser in der Butter angeblich anwendet. Den Käsestoff kann man mit verdünnter Aetzkalilauge lösen und daraus durch Essigsäure wieder abscheiden.

6) Um zu erforschen, ob überhaupt eine Butter auch Butterfett enthält, versetzt man die sub 2 erhaltene Schwefelsäuremischung mit anderthalb Volum Weingeist und erhitzt im Sandbade. Neben dem sich stark bemerkbar machenden Schwefligsäuregeruch tritt bei Gegenwart von Butter der nicht zu verkennende Geruch nach Butteräther und Buttersäure auf. Nach Angabe *Bolley's* soll jene Schmalzbutter beim Erhitzen missfarbig oder graubräunlich werden, während echte Butter gelb bleibt. Während echte Butter, unter einer Glasglocke den Sonnenstrahlen aus-

gesetzt, auf beigelegtes feuchtes Lackmuspapier wegen sich bildender Buttersäure röthen soll, tritt dies bei künstlicher Butter angeblich nicht ein. Anweisungen zur Untersuchung der Butter giebt es mehrere, welchen die verschiedene Löslichkeit der Butter und anderer Fette in Lösungsmitteln zu Grunde gelegt ist. In dieser Beziehung sei daran erinnert, dass die Butter je nach der Jahreszeit und dem Futter der Kühe ebensolche Verschiedenheiten zeigt wie andere Fette, z. B. Talg und Schweinefett, dass also die folgenden Untersuchungsmethoden nur mit einiger Reserve ausgeführt werden dürfen.

I. *Horsley* empfiehlt die Anwendung des Aethers. Man schmelze die Butter in einem auf dem Wasserbade erhitzten Gefässe und überzeuge sich zunächst, ob derselben keine mehligen Substanzen (Weizenmehl, Kartoffelstärke, Arrow-Root, Curcuma etc., welche durch das Mikroskop und mit Hülfe geeigneter Reagentien näher zu untersuchen wären) beigemischt sind. Man mische alsdann die Butter in einer Abdampfschale mit der vier- bis fünffachen Menge heissen Wassers und lasse zwei bis drei Stunden stehen. Den festgewordenen Kuchen lege man auf Fliesspapier, um das ihm anhängende Wasser zu entfernen, bringe ein Stückchen in eine weithalsige Flasche und übergiesse es mit Aether bei 18,5° C. Ist die Butter rein, so muss sie sich bei der genannten Temperatur vollständig zu einer klaren, citronengelben Flüssigkeit lösen. — Ganz anders als Butter verhält sich Schweineschmalz. Es ist bei der angegebenen Temperatur in Aether mehr oder weniger unlöslich und liefert eine dicke milchige Flüssigkeit, welche beim Stehen einen reichlichen Bodensatz liefert. Aehnlich verhalten sich Ochsenbratenfett, Hammelfett und Talg, nur ist der Bodensatz, welchen deren Mischung mit Aether absetzt, gröber und flockiger als der, welchen Schweineschmalz liefert. Die Aethereinwirkung bei 18,5° C. giebt somit ein geeignetes Mittel ab, reine Butter von solcher zu unterscheiden, welche mit anderen Fetten verunreinigt ist; auch gestattet bei verfälschter Butter die Grösse des Bodensatzes einen Schluss auf den Umfang der Verunreinigung. Die Temperatur ist bei dieser Prüfung von grösster Wichtigkeit. In der That wird die trübe Mischung der Fette mit Aether schon durch längeres Erwärmen mit der Hand klar; beim Erkalten scheiden sie sich aber wieder aus, während eine durch Erwärmen mit der Hand beschleunigte Lösung von reiner Butter in Aether beim Abkühlen auf 18,5° C. (meistens) klar bleibt. Die Beschaffenheit des Niederschlages gestattet Schlüsse auf die Natur der fremden Fette, indem der aus Schweineschmalz sich absetzende fein und zart, der aus Bratenfett körnig und krystallinisch und der aus Talg lang und fadenartig ist. Die ätherische Butterlösung liefert abgekühlt schöne sternförmige Büschel feiner spiessiger Krystallchen.

II. Nach *Edw. Ballard* wird die Butter hauptsächlich mit Ochsenbratenfett verfälscht (was jedoch *Horsley* nicht zugibt), und zur Nachweisung dieser Beimischung, oder auch einer solchen von Hammelfett oder Schweineschmalz, genügt die Beobachtung der physikalischen Eigenschaften, als Farbe, Consistenz, Geruch, das Verhalten beim Behandeln mit heissem Wasser, die Erscheinungen beim Trocknen auf Fliesspapier und das Ver-

halten der getrockneten Butter, namentlich auch beim Zerdrücken. Manche dieser Eigenschaften wechseln mehr oder weniger mit der Jahreszeit, der Nahrung der Kühe etc., namentlich die Farbe und das Verhalten beim Zerdrücken mit einem Spatel auf Fliesspapier, drei aber sind nach dem Verfasser zuverlässig, nämlich *a*) die Gestalt der Tropfen, welche entstehen, wenn die Butter geschmolzen und mit heissem Wasser gut umgerührt wird (bei Butter sind die Tropfen klein, bei Ochsenfett grösser) und die damit zusammenhängende Art wie sich die Tropfen an einander legen (bei Butter feinzellig, bei Ochsenfett grobzellig); *b*) die glatte oder körnige Beschaffenheit des auf Wasser geschmolzenen und wieder erstarrten Kuchens (bei Anwesenheit von Ochsenfett sind die Körnchen so gross oder grösser als Sago) und *c*) der Geschmack der geschmolzen gewesenen und auf Fliesspapier getrockneten Butter.

III. Zur Behandlung der Butter mit Aether wendet *Ballard* einen kleinen Apparat an, welcher das Wägen des in Aether unlöslichen Niederschlages und die Beobachtung des Verhaltens der Fette während der Lösung gestattet. Bei seinen Versuchen wurde stets eine gleiche Menge Butter und eine bestimmte Menge Aether angewandt. Die Einrichtung des Apparates ist folgende: In eine Proberöhre von 11—12 Ctm. Länge und circa 2,5 Ctm. Weite schiebt man eine an beiden Enden mit ausgebogenen Rändern versehene Glasröhre von 1,3—1,6 Ctm. Durchmesser und 4—5 Ctm. Länge, oben offen, unten mit einem Stückchen dünner Leinwand überbunden. In letzterer werden 1,5 Grm. des zu prüfenden Fettes abgewogen, das Röhrchen mittelst eines Fadens in die weitere, den Aether enthaltende Röhre eingesenkt, der heraushängende Faden mit einem Kork fest eingeklemmt, dieser mit einer Lederkappe überbunden und die Röhre eine Stunde lang in Wasser von (möglichst genau!) 18,5° C. eingesenkt. Man nimmt dann die Kappe ab, zieht — ohne den Kork zu entfernen — das innere Röhrchen an dem Faden in die Höhe, so dass sein unterer Theil nicht mehr in den Aether taucht, und lässt diesen bei derselben Temperatur abtropfen. Man nimmt jetzt die innere Röhre heraus, stellt, während man das offene Ende mit dem Finger verschliesst, das überbundene auf Fliesspapier, bis dieses nichts mehr aufsaugt, lässt an der Luft trocknen, bis aller Aethergeruch verschwunden ist, wägt schliesslich und findet so, nach Abzug des Gewichts des leeren Röhrchens, das des Rückstandes. Von je 1,5 Grm., welche der Einwirkung von 5 CC. Aether ausgesetzt waren, blieben ungelöst bei reiner Butter 0,18 — bei Ochsenbratenfett 0,945 — bei Schweineschmalz 0,9 — bei mit dem gleichen Gewicht Ochsenfett gemischter Butter 0,6 — bei mit $^1/_4$ Ochsenfett gemischter Butter 0,3 — bei $^1/_4$ Hammelbratenfett enthaltender Butter 0,3 — bei $^1/_4$ Schweineschmalz enthaltender Butter 0,15 Grm. Bei Anwendung von 10 CC. Aether hinterliess reine Butter 0,14 — Butter, welche $^1/_4$ Ochsenfett enthielt, 0,08 — Butter, welche $^1/_4$ Schweineschmalz enthielt, 0,08 — Butter mit $^1/_6$ Schweineschmalz 0,067 Grm. Rückstand. 5 CC. Aether auf 1,5 Grm. Fett erscheint somit als die geeignetste Menge. — Die Anwesenheit eines Ueberschusses von Butter steigert die Löslichkeit der beigemischten Fette in Aether. — Die Rückstände

waren in Betreff ihrer physikalischen Eigenschaften verschieden und charakterisirten mehr oder weniger deutlich die Fette.

IV. Eine von *v. Babo* angegebene Prüfungsmethode ist den vorerwähnten ähnlich. Vergl. Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen von *Bolley*, 3. Aufl. S. 361.

V. *Hoorn's* Methode nimmt ihre Zuflucht zum Benzin, nach *Hoorn* zum Petroläther (?) von 80—110° Siedepunct; eine solche Flüssigkeit ist jedoch kein Petroläther, sondern muss mit dem Namen Benzin belegt werden, dessen höchster Kochpunct nur 100° C. erreicht. *a*) In eine Glasröhre von 20 Ctm. Länge, deren obere beiden Drittel einen Durchmesser von 2 Ctm. haben, während das untere Drittel verengt und in Zehntel CC. eingetheilt, unten zugeblasen ist, giebt man 10 Gm. Butter, welche man durch Halten in lauwarmem Wasser zum Schmelzen bringt, setzt dann 30 CC. Benzin hinzu, schüttelt tüchtig um und stellt zum Absetzen hin (das engere Ende nach oben). Nach 30—40 Minuten ist das Benzin vollkommen klar und enthält alle Farbstoffe gelöst; die übrigen Bestandtheile finden sich in dem engeren Theile der Röhre, an welchem ihre Menge deutlich abgelesen werden kann, da wo sich die Benzin- und Wasserschicht scheiden. Zu genauer Bestimmung schüttet man das Benzin ab, wiederholt das Verfahren und überlässt 2—3 Stunden der Ruhe. Die abgelesenen CC. der Verunreinigungen sind als Decigramme zu rechnen und stellen somit Procentzahlen dar. Gute Butter giebt davon 14,12 und selbst 15 pCt., schlechte 20 pCt. und verfälschte selbst bis zu 40 pCt. Am häufigsten findet man eine Gewichtsvermehrung der Butter mit Wasser, zweimal fand *Hoorn* auch Leimlösung dazu benutzt. Man kann nach Abgiessen des Benzins den mit noch einigen CC. Benzin ausgewaschenen Rückstand ferner auf Mehl, Kartoffeln, Stärkemehl prüfen und untersucht dann weiter in der Weise, dass man das Benzin ganz durch Abdampfen entfernt, und 1 Gm. des Rückstandes in 7 CC. Petroläther in einem wohlverschlossenen Fläschchen löst und einige Stunden in Wasser stellt, das auf der Temperatur von 10—15° C. gehalten wird. Da Petroleumäther Fette von niedrigem Schmelzpunkte weit besser löst als schwer schmelzende, so bleibt das Butterfett in Lösung, während Kalbsfett, Talg und selbst Schmalz, wenn mehr als 10 pCt. vorhanden sind, sich abscheiden. Da die Lösung des Butterfettes in Benzin oder Petroläther bei einer Temperatur von 10—15° C. stets gewisse Fetttheile abscheidet, die Löslichkeit der Fette, welche nicht Butter sind, durch die Gegenwart von Butterfett ungemein modificirt wird, so bietet die zuletzt gemachte Angabe keinen sicheren Anhalt.

Schweinefett, Schweineschmeer, Schmalz, ist ein bedeutender Handelsartikel und kommt in Fässer oder Rindsblase gefüllt in den Handel. Es ist eine weisse, mehr oder weniger körnige, wie Butter consistente, beim Reiben zwischen den Fingern flüssig werdende, eigenthümlich riechende Fettsubstanz von 0,930—0,940 spec. Gew., welche aus circa 60 Proc. flüssigem und 40 Proc. festem Fett besteht. An der

Luft und besonders bei Einwirkung des Lichtes wird es ranzig und nimmt einen kratzenden, widrigen Geschmack an. Es schmilzt bei 40—42° C. zu einer ziemlich klaren farblosen Flüssigkeit und erstarrt bei circa 30° zu einer weisslichen weichen, bei 15° zu einer weissen Masse von weicher Butterconsistenz. Das Amerikanische Schweinefett ist gewöhnlich von etwas weicherer Consistenz als das Europäische, und das Fett von mit Eicheln gemästeter Schweine meist etwas gelblich - weiss. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff von circa 25° C., erwärmtem Benzin und Petroläther, ist es völlig, wegen eines geringen Feuchtigkeitsgehaltes gewöhnlich etwas trübe löslich. Beim Erkalten der Lösungen scheidet sich ein grosser Theil des starren Fettes ab.

Verfälschungen sind Wasser, welches sich unter Beihilfe kleiner Mengen Soda oder Aetznatron, bis zu 30 Proc. dem Fett innig beimischen lässt, auch hat man Talksteinpulver, Kreide, weissen Thon, Mehl, Stärke, Gyps als Verfälschungsmittel angetroffen, und zwar findet man die Stoffe oft im Grunde der Fettschichten. Beim Ausschmelzen des Fettes im Grossen werden zur Förderung dieser Operation dem Fettgewebe mitunter kleine Mengen Aetznatronlauge zugesetzt.

Behufs quantitativer Bestimmung des Wassers schmelzt man circa 50 Grm. des Fettes in einem mit Deckel geschlossenen porcellanenen Kasserol bei einer Temperatur von circa 80—90° C., lässt die Schmelze zwei Stunden in dieser Wärme und stellt dann an einen kalten Ort. Nach dem völligen Erkalten sticht man in die Fettdecke ein Loch und lässt das Wasser, welches sich unter der Fettdecke angesammelt hat, in ein tarirtes Gefäss ablaufen. Eine alkalische Reaction dieses Wassers deutet auf eine Anwendung von Natroncarbonat. Behufs Sammlung der in kaltem Wasser unlöslichen Substanzen löst man das Fett bei circa 50° C. in einem doppelten Volum Benzin und filtrirt durch ein mit Benzin getränktes Papierfilter, welches man mit 25 bis 30° warmem Petroläther nachwäscht. Verunreinigungen mit Kupfer oder Blei findet man, wenn man 10—15 Grm. des Fettes in einem Gemisch aus circa 2 Grm. verdünnter Essigsäure und 5 Grm. Wasser schmelzt, durchrührt, die wässrige Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt und mit Schwefelwasserstoff, Kaliumeisencyanür und verdünnter Schwefelsäure prüft.

Schmalzöl ist ein Name für zwei unter einander verschiedene Substanzen. Die eine ist in seiner Hauptmenge das flüssige Fett des Schweineschmalzes, welches geschmolzen und bei langsamer Abkühlung das starre Fett zuerst erstarren lässt. Dieses Schmalzöl liefert das Fett der in Nord-Amerika gezüchteten Schweine in besonders reichlicher Menge und wird in bedeutenden Quantitäten in den Handel gebracht. Je nach seiner Güte wird es zum Verschneiden der Olivenöle oder auch an Stelle des Olivenöls in der Wollspinnerei verbraucht. Es ist dickflüssig und bildet schon bei einer Temperatur von 12° C. weissliche Bodensätze, andererseits verräth sein Geruch seine Abstammung.

Das andere Schmalzöl dient als Speiseöl und ist auch wohl flüssige

Schmalzbutter genannt worden. Man bereitet es durch Erhitzen von rohem frischem Rapsöl mit 3—4 Proc. Stärke bis zur beginnenden Verkohlung der letzteren.

Fette verschiedener Thiere. In forensischer Beziehung wird zuweilen von dem Chemiker die Bestimmung eines Fettes gefordert. Fast alle Zweihufer haben ein talgartiges Fett. Das Fett der Hunde, des Dachses, Hamsters ist von noch weicherer Consistenz als das reine (grobkörnige) Gänsefett, bei einer Temperatur von 18—20° C. halbflüssig. Hasenfett ist von Butterconsistenz. Kammfett, Fett aus den Halstheilen des Pferdes, ist talgähnlich und schmilzt bei 60°. Fett aus anderen Theilen des Pferdes ist weicher und schmilzt bei circa 48°.

Talg. Rindertalg. Hammeltalg. Ziegentalg. Das Rindertalg ist gelblich-weiss, das Hammeltalg weiss. Letzteres wird im Verlaufe von 8 bis 14 Tagen ranzig, das erstere hält sich längere Zeit. Hammel- und Ziegentalg sind dem Rindertalg ähnlich, haben aber einen besonderen, wahrscheinlich von Hircinsäure herrührenden, etwas unangenehmen Geruch und enthalten mehr Stearin. Talg ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und hart, so dass es sich nur mit einiger Anstrengung mit den Fingern zerdrücken lässt. Das spec. Gew. des Talges ist 0,910—0,920; der Schmelzpunkt liegt zwischen 42—50° C. Rindertalg schmilzt bei 43—45° und erstarrt wieder bei 33°, Hammeltalg schmilzt bei 46—50° und erstarrt bei 36—37°. Rindertalg besteht aus 72—75 Proc. festem und 25—28 Proc. flüssigem Fett, Hammeltalg aus 75—78 Proc. festem und 22—25 Proc. flüssigem Fett. Talg ist bei gewöhnlicher Temperatur nur theilweise in den hauptsächlichsten Lösungsmitteln der Fette löslich; Petroläther löst z. B. höchstens $^1/_2$ des Talgs bei 10—15° C., Benzin und Schwefelkohlenstoff circa $^9/_{10}$ oder gänzlich, aber nur mit trüber Lösung. Aether löst mehr als Petroläther. Bei 20—25° erfolgt in allen Fällen eine vollständige Lösung. Diese letztere ist meist auch bei 15° C. gesichert, wenn Talg mit einigen anderen Fetten, z. B. Cacaoöl, vermischt ist.

Ungehörige Beimischungen und Verfälschungen mit mineralischen Substanzen, Stärke, Wasser, werden in gleicher Weise wie bei der Butter aufgefunden und abgesondert. Als bestes Lösungsmittel der Fettsubstanz ist hier das Benzin verwendbar.

Der Werth des Talgs oder einer anderen Fettsubstanz wird, wenn solche zu Kerzen oder Stearin verarbeitet werden soll, nach der Grösse des Stearinsäure- oder Margarinsäuregehalts abgeschätzt. Die Oleïnsäure hat einen tief, die starre Fettsäure einen hoch liegenden Schmelzpunkt; beide Säuren lassen sich in allen Gewichts-Verhältnissen mischen und die Gemische haben einen diesen Verhältnissen entsprechenden Schmelzpunkt. Nach *Cheuvreul* verseift man das zu untersuchende Fett mit Aetzkali, scheidet die Seife durch Kochsalz, zersetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, decanthirt die abgeschiedene Fettsäure in einen weiten Reagir-

cylinder, lässt sie erstarren und dann im allmählig angeheizten Wasserbade schmelzen, wobei die Thermometerkugel in die Fettschicht eingesetzt wird. Nach vollständiger Schmelzung wird der Temperaturgrad notirt und die Berechnung unter Beihilfe folgender Tabelle gemacht:

Oelsäure.	starre Fettsäure.	Schmelz-punkt.	Oelsäure.	starre Fettsäure.	Schmelz-punkt.	Oelsäure.	starre Fettsäure.	Schmelz-punkt.	Oelsäure.	starre Fettsäure.	Schmelz-punkt.
69	31	38° C.	51	49	44°	33	67	48,1°	15	85	51,8°
68	32	38,5	50	50	44	32	68	48,2	14	86	52
67	33	38,7	49	51	44,3	31	69	48,3	13	87	52,3
66	34	39	48	52	44,5	30	70	48,4	12	88	52,5
65	35	39,5	47	53	45	29	71	48,5	11	89	52,7
64	36	39,7	46	54	45	28	72	48,5	10	90	53
63	37	40	45	55	45,7	27	73	48,7	9	91	53
62	38	40	44	56	46	26	74	49,2	8	92	53,2
61	39	41	43	57	46,3	25	75	49,3	7	93	54
60	40	41	42	58	46,5	24	76	49,5	6	94	54
59	41	41,7	41	59	46,6	23	77	49,8	5	95	54,2
58	42	42	40	60	46,7	22	78	50	4	96	54,5
57	43	42	39	61	47	21	79	50,2	3	97	54,7
56	44	42,2	38	62	47,6	20	80	50,3	2	98	55
55	45	42,5	37	63	47,7	19	81	50,5	1	99	55
54	46	43	36	64	47,8	18	82	50,7	0	100	55,2
53	47	43,5	35	65	48	17	83	51	—	—	—
52	48	43,7	34	66	48	16	84	51,5	—	—	—

Nach *Gottlieb* schmelzen Mischungen von

30	Theil.	Stearinsäure	und	10	Theil.	Margarinsäure	bei 65,5° C.
25	„	„	„	10	„	„	„ 65
20	„	„	„	10	„	„	„ 64
15	„	„	„	10	„	„	„ 61
10	„	„	„	10	„	„	„ 58
10	„	„	„	15	„	„	„ 57
10	„	„	„	20	„	„	„ 56,6
10	„	„	„	25	„	„	„ 56
10	„	„	„	30	„	„	„ 56

Man kann auch die abgeschiedenen Fettsäuren mit einem vierfachen Volum Petroläther von circa 25° C. aufnehmen, die Lösung langsam auf + 5° C. abkühlen lassen und in dieser Temperatur 24 Stunden erhalten. Das flüssige Fett bleibt im Petroläther gelöst, das starre Fett scheidet ab.

Wachs. Bienenwachs. Bienenwachs wird zu den thierischen Fettsubstanzen gerechnet, ist aber kein Glycerid. Im Handel giebt es rohes oder gelbes Wachs und gebleichtes oder weisses Wachs.

Gelbes Wachs kommt in verschieden schweren und dicken, scheibenförmigen runden Kuchen, den sogenannten Wachsböden, in den Handel. Seine Farbe ist blass-gelblich (Jungfernwachs, Wachs von jungen Bienenstöcken), gelblich, gelb, gelbbraun, braunroth. Bei einer Temperatur von 10—12° ist es wenig zähe, im Bruche trocken und körnig, auf der Schnittfläche kreidig-trübe (weissgelb und matt), der Geruch mild und honigartig. Der Geschmack lässt sich mit schwach-balsamisch bezeichnen, beim Kauen hängt es nicht an den Zähnen. In der Wärme der Hand wird es weich. Das spec. Gewicht bei mittlerer Temperatur bewegt sich im Allgemeinen zwischen 0,960—0,970, jedoch können unverfälschte Wachssorten vorkommen, welche ein spec. Gewicht von 0,940—0,960 haben. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 60 und 63°. Es löst sich fast vollständig in der 10—12fachen Menge Chloroform, Schwefelkohlenstoff, in flüchtigen Oelen, und lässt sich überhaupt mit flüchtigen und fetten Oelen und Fettstoffen in beliebigen Verhältnissen mischen und zusammenschmelzen. Bei 10—15° C. löst Aether circa die Hälfte vom Gewicht des Wachses, Benzin 20—30 Proc., Petroläther 15—20 Proc. Was die letzteren beiden Lösungsmittel ungelöst lassen, ist weisslich, das gelöste nach Verdampfung des Lösungsmittels starr und braun oder braungelb. — Dünne kaustische Laugen und die Lösungen der Alkalicarbonate wirken in keiner Weise verseifend, ebensowenig entsteht beim Kochen mit diesen Lösungen Glycerin, dagegen lässt sich das Wachs durch Kochen mit concentrirter Kalilauge, sowie mit weingeistiger Aetzkalilösung verseifen. Wachs zum Kochen erhitzt verdampft in geringem Maasse, zum Theil in Form von leicht entzündlichen Zersetzungsproducten. Stärker erhitzt liefert es die Producte der trocknen Destillation, aber kein Akroleïn.

Weisses Wachs wird durch Bleichung des gelben Wachses gewonnen; da es aber dadurch härter und brüchiger wird, so giebt man ihm Zusätze, z. B. Talg, meist bis zu 5 Proc. Das weisse Wachs ist daher kein reines Wachs, andererseits ist es ein rancides Fett und nicht ohne ranzigen Geruch. Dieser tritt besonders kräftig hervor, wenn der Consistenzzusatz in Hammeltalg besteht. Die Wachsbleicher sollen auch zur Beförderung des Bleichungsprocesses Zusätze von Weinstein, Alaun, Arsenik machen, welche allerdings beim Umschmelzen des Wachses mit Wasser grösstentheils oder ziemlich vollständig entfernt werden. Das spec. Gewicht des weissen Wachses ist im Allgemeinen 0,965—0,975, es kann aber auch geringer sein, ohne dass eine Verfälschung vorliegt. Der Schmelzpunkt fluctuirt zwischen 65 und 70°.

Das dem Bienenwachse sehr ähnliche Japanische Wachs ist ein Pflanzenwachs und ein Glycerid, giebt daher durch Verseifung Glycerin, beim Erhitzen Akroleïn aus. Seine Consistenz ist derjenigen des weissen Wachses ähnlich, nur etwas spröder oder brüchiger. Es ist billiger im Preise als das Bienenwachs und daher ein häufiges Verfälschungsmittel.

Sein spec. Gew. erwies sich zu 0,990—1,012, sein Schmelzpunkt liegt bei 40—50°.

Verfälschungen des gelben Wachses bestehen in dem vorstehend erwähnten Japanischen Wachs, Talg, Paraffin, Harz (Gallipot, Burgundisch Harz), Stearinsäure (Stearin), Wasser, Schwefel, Ziegelmehl, gelber Ocher, Thon, Kartoffelmehl, Erbsenmehl, feinen Sägespänen etc. Dem Kenner entgehen diese Falsificationen beim Kneten des gelben Wachses zwischen den Fingern und beim Kauen nicht. Man darf auch die geringen Unreinigkeiten, welche sich im Grunde eines jeden Wachsbodens vorfinden, als keine Verfälschung betrachten. Zeigen diese Unreinigkeiten auf der Bruchfläche des Wachsbodens eine Lage von mehr als 2 Millimeter Dicke, so liegt wahrscheinlich eine Fälschung vor. Drückt man ferner mit einem Stück trocknen Fliesspapiers gegen die Bruchfläche eines Wachsbodens und zeigt sich das Papier durch Feuchtigkeit reichlich punktirt, so ist die Beschwerung des Wachses mit Wasser anzunehmen. Nur einige wenige Feuchtigkeitspünktchen erscheinen nicht verdächtig. Die Untersuchung des Wachses ist in folgenden Punkten enthalten.

1) Bestimmung des specifischen Gewichts. Die meisten der Verfälschungsmittel verändern das spec. Gewicht des Wachses, einige, wie Japanisches Wachs, Stearinsäure (obgleich specifisch leichter als Wachs), Wasser und anorganische Substanzen, machen es grösser, andere, wie Talg, Paraffin, machen es geringer. Für gelbes und weisses Wachs ergiebt sich in der Praxis für das spec. Gewicht ein Spielraum von 0,940—0,970. Die Wägung geschieht in folgender Weise: Man nimmt zwei Bruchstücke oder durch Schmelzung und Erkalten in einem Metallschälchen dargestellte kleine Böden, giebt sie in ein Becherglas, welches eine Mischung aus 1 Th. Weingeist und 2 Th. destill. Wasser enthält und mischt dann, unter Umrühren noch soviel Wasser nach und nach hinzu, bis sich die Wachsstücke in der sanft bewegten Flüssigkeit mehrere Augenblicke in einiger Distanz vom Niveau der Flüssigkeit schwimmend erhalten. Sollte eines der Wachsstücke leichter als das andere sein, so beseitigt man es, auch muss man Luftblasen, welche etwa an dem Wachse hängen, durch Wischen mit dem Finger beseitigen. Die weingeistige Flüssigkeit wird nun auf das specifische Gewicht geprüft. Geht die Zahl desselben nach beiden Seiten über die oben angegebenen Grenzen hinaus, so ist bei geringer Differenz eine Verfälschung wahrscheinlich, bei grösserer Differenz aber sicher. Ist das spec. Gew. mehr denn 0,970, so kann die Verfälschung bestehen in Schwerspath, Ziegelmehl, Schwefel, Wasser, Erbsenmehl, Japanischem Wachs, Stearinsäure, Harz. Im entgegengesetzten Falle besteht sie in Paraffin oder Rindertalg.

2) Bestimmung des Schmelzpunktes. Man giebt in einen Reagircylinder 10—15 Grm. des Wachses, schmelzt es im Wasserbade und lässt nach dem Einsetzen eines Thermometers erkalten. Diesen Cylinder setzt man mit Hilfe eines durchbohrten Korkes in einen mindestens $2^1/_2$ mal weiteren Glascylinder mit Wasser, erhitzt allmählig und notirt die Temperatur, in welcher das ganze Wachsquantum geschmolzen ist. Liegt der Schmelzpunkt um mehrere Grade über oder unter 60—68°, so

ist eine Verfälschung sehr wahrscheinlich; es ist aber auch, sollte der Schmelzpunkt innerhalb der normalen Grenzen liegen, eine Verfälschung nicht ausgeschlossen. Gemische von Talg und gelbem Wachs, welches seinen Schmelzpunkt bei 65° hatte, erreichten folgende Schmelzpunkte:

1 Th. Talg und 2 Th. Wachs schmolzen bei 60°
1 „ „ „ 3 „ „ „ „ 60,8
1 „ „ „ 4 „ „ „ „ 61,5
1 „ „ „ 5 „ „ „ „ 62.

3) Löslichkeit in Chloroform. In einem Reagircylinder löst man unter sehr sanfter Agitation 1,0 Grm. des Wachses in 10 CC. Chloroform, nöthigen Falles unter gelindem Erwärmen. Mit Honig genetzte Schlämmkreide, Thon, Ocher, Erbsenmehl, Stärke, Schwefel, Ziegelmehl, Bleiglätte, Bleiweiss, Schwerspath, Gyps (auch Wasser) bleiben ungelöst. Man lässt erkalten. Zeigt sich dann die Lösung trübe, so ist möglicher Weise ein Harz gegenwärtig. Haben sich dagegen kleine durchsichtige Körnchen an die Glaswandung angesetzt und ist die Lösung trübe oder milchig, so kann man auf Südamerikanisches Pflanzenwachs schliessen. Hat sich am Niveau der Chloroformsäule eine Schicht angesammelt, so kann dieselbe aus organischen Substanzen und Wasser bestehen. Ein Bodensatz deutet auf mineralische Stoffe. Man filtrirt die Lösung durch ein trocknes Filter, wäscht dieses mit etwas Chloroform nach und prüft den Rückstand im Filter chemisch und mikroskopisch. Von der klaren Chloroformlösung schüttelt man ungefähr 2 CC. mit 12—15 CC. Kalkwasser plötzlich durcheinander. Bei Gegenwart von Stearinsäure, welche das Wachs auf dem Bruche kleinkörniger und weniger knetbar zwischen den Fingern zu machen pflegt, bildet sich in der Mischung eine Kalkseife in körnigen oder dendritischen Verästlungen, während sich die rein wachshaltige Chloroformlösung in Gestalt einer schweren, weissen, emulsionsähnlichen Flüssigkeit scharf abscheidet.

4) Unlöslichkeit in verdünntem Weingeist. Man kocht eine Probe des Wachses mit der 15fachen Menge einer Mischung aus 1 Th. Wasser und 2 Th. 90procent. Weingeist, lässt völlig erkalten, giesst klar ab oder filtrirt, wenn die Flüssigkeit trübe ist, und vermischt das Filtrat mit gleichviel Wasser. Bei Gegenwart von Harz wird die Mischung milchig trübe. Harz lässt sich mit jenem verdünnten Weingeist vollständig unter Erwärmen und Schütteln ausziehen. Stearinsäure und Wachs werden davon nicht berührt. Wird dann das vom Harze befreite Wachs mit 30proc. Weingeist unter allmähligem Zusatz von Ammoncarbonat gekocht, so zieht diese Flüssigkeit alle Stearinsäure aus dem Wachs. Man lässt erkalten und setzt der abgegossenen Flüssigkeit Salzsäure zu. Es scheidet sich dann die Stearinsäure aus, welche sich an der Oberfläche sammelt und die Flüssigkeit klar lässt. Harz, weisses Pech, Kolophon machen das Wachs zäher und specifisch schwerer.

5) Specielle Prüfung auf Paraffin. Das mit Paraffin verfälschte gelbe Wachs zeigt beim Befühlen mit den Fingern und beim Kneten eine eigenthümliche seifige Schlüpfrigkeit, und auf der Schnittfläche

nicht die matte gelbe, kreidige Trübung des reinen gelben Wachses, die Schnittfläche ist vielmehr fettig glänzend, scheinbar hyalin und ein Kreidestrich haftet nicht darauf. Das specifische Gewicht des paraffinhaltigen Wachses ist geringer als 0,950, auch der Schmelzpunkt liegt unter 60°. Diese Merkmale sind so bezeichnend, dass eine chemische Untersuchung behufs des Paraffinnachweises überflüssig ist. Es giebt in dieser Beziehung mehrere Methoden, von denen aber keine dem Nichtchemiker, z. B. dem Droguisten, conveniren dürfte.

Die chemische Abscheidung des Paraffins aus dem Wachse nach *Landolt*'s Verfahren, das Wachs mit rauchender Schwefelsäure, welche das Paraffin nur wenig angreift, zu zersetzen, ist eine sehr widerwärtige Arbeit, andererseits geht bei dieser Operation Paraffin durch Zersetzung und Verdampfen bedeutend verloren. Das Verfahren von *Liès-Bodard* ist zum Theil dem *Landolt*'schen ähnlich und sehr umständlich. *Hager*'s Verfahren ist kürzer und bequemer und liefert den ganzen Paraffingehalt des Wachses unverkürzt.

Es werden 2 Grm. des fraglichen Wachses in einem fingerweiten Probircylinder geschmolzen, dann mit einer Lösung von circa 1,5 Grm. geschmolzenem Aetzkali in 4—5 Grm. destill. Wasser versetzt und unter Schütteln eine bis 1½ Minute lang in gelinde Kochung versetzt. Durch vorsichtiges Schütteln entsteht gewöhnlich eine gleichmässige, wenn auch nicht ganz klare Mischung. Ist diese bis nahe zum Erstarren des Wachses abgekühlt, so mischt man unter Schütteln, anfangs in sehr kleinen Portionen, Petroläther bis circa 6—8 Grm. hinzu, so dass die Fettsubstanz sich damit gehörig durchmischt, und schüttelt nun kräftig, nachdem die Oeffnung des Cylinders mit dem Finger geschlossen ist, durcheinander. Es entsteht eine Emulsion, aus welcher sich aber der Petroläther nicht alsbald abscheidet. Um letzteres nun schneller zu bewirken, setzt man einen Ueberschuss einer wässrigen Bleizuckerlösung hinzu, welche man entweder durch Schütteln mit dem Cylinderinhalte oder mit Hilfe eines Glasstabes, je nachdem es die Consistenz der Wachsmischung erfordert, mischt. Das gelblich-bräunliche Gemisch wird gewöhnlich nach hinreichendem Zusatz der Bleizuckerlösung weiss erscheinen. Ein Ueberschuss des Bleisalzes ist ohne Bedeutung. Jetzt scheidet sich der Petroläther in der Ruhe scharf ab und enthält zugleich das Paraffin zum Theil gelöst. Nach dem Absetzen giesst man die Petrolätherlösung durch ein Trichterchen, dessen Ausflussöffnung mit einem lockeren Baumwollenbäuschchen geschlossen ist, in ein Kölbchen oder tarirtes Bechergläschen oder einen hohen tarirten Porcellantiegel ab, giesst dann auf den Rückstand wiederum Petroläther und durchschüttelt beide, lässt absetzen und decanthirt. Dies muss noch ein paar Mal wiederholt werden, bis ein Tropfen der Petrolätherlösung aufhört auf Papier einen Fettfleck zu hinterlassen. Letztere Lösung lässt man anfangs an einem gelind warmen Orte, zuletzt in der vollen Wasserbadwärme abdunsten. Aus einem Kölbchen lässt sich der Petroläther abdestilliren. Flache Schalen sind hier nicht anwendbar, denn fetthaltige Benzin- und Petrolätherlösungen ziehen sich in der Wärme über den Rand der Schale und führen Verlust herbei.

Reines gelbes Wachs giebt bei dem angegebenen Verfahren 14—16 Proc. Lösliches an Petroläther ab, im Mittel 15 Proc. Ein von einem gewissen *Marggraf* in Plauen (1869) in den Handel gebrachtes Wachs gab aber 57 Proc. an Petroläther ab. Der Verdampfungsrückstand war weiss wie Paraffin. Es waren in diesem Wachse also fast gleiche Theile Wachs und Paraffin vertreten, denn 50 Th. Wachs geben 7,5 Th. in Petroläther Lösliches und die übrigen 49,5 Th. sind Paraffin. Das spec. Gewicht des Verdampfungsrückstandes betrug 0,880, das des verfälschten Wachses 0,896.

Liegt es in der Absicht, das Paraffin rein darzustellen, so ist hier die Zersetzung der dem Paraffin anhängenden Wachssubstanz durch vorsichtiges Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure leichter ausführbar.

6) Specielle Prüfung auf Japanisches Wachs. Ein mit Japanischem Wachse verfälschtes Bienenwachs liegt sicher vor, wenn ein in Chloroform klar lösliches Wachs specifisch schwerer als 0,980 ist. Man erkennt es (nach *Hager*) sehr leicht, wenn man in einem Probirgläschen 0,5 Gm. Borax in 6—8 CC. destill. Wasser löst und darin 0,3—0,4 Gm. Wachs unter bisweiligem Schütteln zerkocht. Das milchig trübe Gemisch scheidet sich in der Ruhe allmälig in eine klare (bei gelbem Wachs eine klare gelbliche) Flüssigkeit und oberhalb schwimmendes erstarrtes Wachs. Bei Gegenwart jenes Pflanzenwachses bleibt das Ganze milchig und nach dem Maasse der Verfälschung dickflüssig oder gallertartig und starr. Eine zweite Prüfung ist, wenn weisses Wachs vorliegt, ungefähr 3 Grm. des Wachses in einem Reagirglase zu schmelzen, dazu das 3fache Volum reiner 25proc. Salpetersäure und circa 0,5 Grm. Kupferschnitzel zu geben, umzuschütteln und sanft bis zum Wiederschmelzen des etwa erstarrten Wachses anzuwärmen. Reines weisses Wachs hält sich ungefärbt, eine schmutzig weisse Flüssigkeit bildend, das mit Japanischem Pflanzenwachse gemischte nimmt aber eine bräunlich gelbe oder gelbliche, das mit Südamerikanischem verfälschte eine gelbe Farbe an.

7) Specielle Prüfung auf Talggehalt. Weisses Wachs enthält circa 5 Proc. Talg, welches die Bleicher zumischen, um dem Wachse Geschmeidigkeit zu geben. Wird mit Talg verfälschtes Wachs in einem metallenen Löffel geschmolzen und erhitzt, so entwickelt sich der üble Akroleïngeruch. Tränkt man einen baumwollenen Docht mit dem geschmolzenen Wachse, zündet ihn an und bläst die Flamme dann aus, so stösst der glimmende Docht einen übelriechenden Dampf aus, wie wenn man ein Talglicht ausbläst. Wird die Bestimmung der Menge des Talgzusatzes gefordert, so ist das Wachs mit dünner Aetzkalilauge zu verseifen, die Masse mit Ammoncarbonat zu versetzen, einzutrocknen, mit 90proc. Weingeist bei gelinder Wärme zu extrahiren, von dem Auszuge den Weingeist zu verdampfen, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zu erwärmen, die abgeschiedene Fettsäure erstarren zu lassen, dann auszutrocknen und zu wägen. Die schwefelsaure, von der Fettsäure getrennte Flüssigkeit wird mit Natroncarbonat schwach alkalisch gemacht, im Wasserbade eingetrocknet, dann mit 90proc. Weingeist extrahirt und der weingeistige Auszug im Wasserbade abgedunstet. Der Rückstand ist hier Glycerin.

Aus der Menge der Fettsäure (welche allerdings einige Procente Wachssubstanz enthält) und dem Glycerin lässt sich die Talgmenge annähernd berechnen. Die Menge des Glycerins multiplicirt mit 9,6 oder die Menge der Fettsäure multiplicirt mit 1,04 ergeben annähernd die Menge des Talges; aus beiden Summen nimmt man das Mittel. Wäre das Wachs mit Talg und Japanischem Wachs zugleich verfälscht (auf diese Weise lässt sich das spec. Gew. des reinen Wachses erreichen), so müsste das Resultat der vorstehenden Berechnung auf die Summe von Talg und Japanischem Wachs bezogen werden.

8) Wägung des Wassers im Wachs. **Frisches Bienenwachs** enthält bis zu 4 Proc. Feuchtigkeit oder freies Wasser, auch wohl 2—3 Proc. Honig. Durch längere Lagerung trocknet das Wachs aus, so dass der Feuchtigkeitsgehalt bis auf 0,5 Proc. zurückgeht. Den Wassergehalt bestimmt man mittelst eines circa 1 Ctm. weiten Glasrohres mit 11 gleich grossen Theilungen, welches an der Mundöffnung circa zu 2 Ctm. erweitert ist. Die unterste Abtheilung füllt man genau bis zur Marke mit Glycerin. Damit das Niveau desselben eine ebene Fläche bilde und diese sicher erkannt werde, giebt man einen Tropfen Petroläther darauf, dann giebt man das Wachs in kleinen Stücken in den Cylinder, erhitzt im Wasserbade bis zur Schmelzung des Wachses, und setzt dann noch weitere Stückchen Wachs hinzu, bis es geschmolzen die oberste Marke erreicht. Man lässt das Glasrohr und seinen Inhalt noch 1 Stunde in dem Wasserbade von circa 70° stehen und dann erkalten. Das Volum, um welches die Glycerinschicht gewachsen ist, giebt die Menge des in dem Wachs enthaltenen Wassers an. Circa 5 Proc. von dem Gewichte des Wachses können nicht als Verfälschung angesehen werden.

Wallrath, Spermaceti (*Cetaceum*), bildet im gereinigten Zustande eine im Bruche blättrige krystallinische weisse halbdurchscheinende perlmutterglänzende, mild und kaum fettig anzufühlende, zerbrechliche Substanz von äusserst schwachem eigenthümlichem Geruch und fadem Geschmack. Spec. Gew. circa 0,943, Schmelzpunkt 44—46°. Angezündet brennt Wallrath mit hellleuchtender geruchloser Flamme. Es ist in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff leicht und klar löslich, nur zum Theil in kaltem Benzin und Petroläther löslich. Circa 8 Th. kochend heisser und 40 kalter 90proc. Weingeist lösen 1 Th. Wallrath. Wallrath ist kein Glycerid. Der Wallrath kommt nur mit Stearinsäure (Stearin des Handels) verfälscht vor, diese Verfälschung giebt sich aber durch eine grössere Härte, den Mangel an Perlmutterglanz und durch ein kleinblättriges Krystallgefüge zu erkennen. Ueberhaupt ist das Gefüge stets kleinblätterig oder körnig, wenn dem Wallrath ungehörige Substanzen zugesetzt sind. Durch Aufkochen mit verdünnter Natroncarbonatlösung lässt sich die Stearinsäure dem Wallrath entziehen, während letzterer schmilzt und sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt.

Cacaoöl, Cacaobutter (*Oleum Cacao; Butyrum Cacao*), das Oel oder Fett aus den Cacaosamen. Es ist gelblich weiss oder weiss, von festerer Consistenz als Hammeltalg, von circa 0,9 spec. Gew. und mit einem Schmelzpunkt zwischen 32 und 34°. Geschmolzen erstarrt es bei 20°. Ein Scheibchen Cacaoöl auf der Zunge zerdrückt, schmilzt bald und bewirkt einen milden angenehmen, fast kühlenden Geschmack. Der Geruch erinnert an geröstete Cacaobohnen. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzin ist das Cacaoöl bei mittlerer Temperatur klar löslich.

Verfälscht wird das Cacaoöl mit dem Talg von jungen Rindern, auch wohl mit Hammeltalg. Die erstere Verfälschung ist schwer zu erkennen. Das Talg wird durch die Gegenwart von Cacaoöl in Petroläther und Benzin bei mittlerer Temperatur ebenfalls klar löslich. Hier kann nur der Schmelzpunkt und besonders der Erstarrungspunkt einen Anhalt geben. Liegt der Schmelzpunkt über 35° und der Erstarrungspunkt über 22°, so kann man mit einiger Sicherheit eine Verfälschung präsumiren.

Seife. Schmierseife. Harte Seife. Man unterscheidet im Handel Schmierseifen oder Kaliseifen und harte Seifen oder Natronseifen. Die letzteren unterscheidet man einerseits als Talg-, Oel-, Fett-, Harz-Seifen, andererseits als Kernseifen, gerührte oder gefüllte Seifen oder, nach Art der Fettsubstanz, als Olivenölseifen, Cocosnussölseifen, Palmölseifen etc.

Bei der Untersuchung der Seifen kommen in Betracht 1) der Trockenzustand oder Wassergehalt, 2) der Gehalt an Fettsäure und Alkali, 3) die Art des Alkalis und die Art und die Abstammung der Fettsäure; 4) Verfälschungen.

1) Der Trockenzustand oder der Wassergehalt steht mit dem Werth einer Seife in engster Verbindung, besonders bei einer harten Natronseife und Talgseife, welche bei gewöhnlicher Wäsche des Hauses verbraucht wird. Eine wenig Wasser enthaltende Seife ist schwerer in Wasser löslich, ihr Verbrauch daher ein sparsamer. In den sogenannten geschliffenen Seifen ist durch Zusatz von Soda eine grosse Menge (bis zu 25 Proc.) Wasser gebunden, ohne dass das Aeussere der Seife diesen Gehalt verräth.

Den Wassergehalt einer Seife bestimmt man einfach durch Austrocknen einer gewissen Menge Seife, welche zu feinen Scheiben zerschnitten ist, anfangs bei gelinder Wärme (40—50°), dann im Wasserbade oder an einem Orte, welcher eine Temperatur von 80—100° hat, so lange bis ein Gewichtsverlust nicht mehr stattfindet. An diesem Punkte enthält eine harte Talgseife immer noch circa 2 Proc. Wasser. Der Wassergehalt einer lufttrocknen Natronseife, worunter im Handel eine ausgetrocknete Waschseife verstanden wird, kann auf 10 Proc. (exclusive jener 2 Proc.) angenommen werden. Das Stück der Seife, welche auf den Feuchtigkeitsgehalt geprüft werden soll, ist wohl meist in den nach aussen liegenden Schichten trockner als in den inneren. Es müssen daher völlig diametrale Scheiben zum Trocknen genommen werden.

Eine genaue Wasserbestimmung in der Seife ist von *Gräger* angegeben: 10 Grm. der in dünne Scheiben geschnittenen Seife werden in 90 CC. 90proc. Weingeist gelöst, die Lösung durch Nachgiessen von Weingeist bis auf das Volum von 100 CC. gebracht und von dieser durch Absetzenlassen geklärten Lösung 10 CC. mit Wasser verdünnt, mit Chlorcalcium ausgefällt, der Niederschlag in einem tarirten Filter gesammelt, abgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Th. des trocknen Niederschlages (Kalkseife) entsprechen 101,5 Th. wasserfreier Seife.

2) Bestimmung des Fettsäure- und Alkaligehalts der Seifen. — *a*) Nach *Buchner* wird die Seifenlösung in einem graduirten Cylinder durch Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Seife nach dem Volum gemessen. *Buchner* nimmt 1 CC. Fettsäure im Durchschnitt zu 0,93 Grm. an und berechnet den Seifenwerth nach dem empirischen Satze, dass 100 Gewichtsth. Fett durchschnittlich 155 Gewichtsth. Kernseife ausgeben. Das Gewicht des Fettes, welches zu einer Seife verwendet wurde, findet man (nach *Buchner*), wenn man zu dem Gewichte der Fettsäure $^1/_{16}$ (Glyceryloxyd) hinzurechnet. — *b*) *Hager*'s Methode der Werthbestimmung der Seifen (pharm. Centralh. 1860, No. 18) ist geeignet, auch vom Nichtchemiker ausgeführt zu werden: 10 Gm. der zu untersuchenden Seife werden in einem porcellanenen Schälchen unter Erwärmung in circa 50 CC. destill. Wassers gelöst und der heissen Lösung 6 CC. reiner Salzsäure von circa 1,124 spec. Gew. oder 9 CC. verdünnter Schwefelsäure (gemischt aus 1 conc. Säure und 5 Wasser) oder soviel dieser Säuren allmählig hinzugetröpfelt, bis eine stark saure Reaction erreicht ist. Hierauf werden 10,0 Gm. altes weisses oder auch gelbes ausgetrocknetes Wachs in die Flüssigkeit gegeben, unter Erhitzen zum Schmelzen gebracht, und dann das Ganze zum Erkalten bei Seite gestellt. Das mit der Fettsäure gemischte, eine starre Masse bildende Wachs lässt sich von der Salzlösung leicht abheben und wird nach dem Abtrocknen mittelst Fliesspapiers gewogen. Das Mehrgewicht des Wachses ist die Fettsäure. 100 Fettsubstanz liefern (nach *Hager*) 150—160 guter feuchter Kernseife oder 115 einer an der Luft gut ausgetrockneten Kernseife oder 80 Fettsäure entsprechen 100 Th. ausgetrockneter Kernseife. Bei den gewöhnlichen Natronseifen repräsentirt der wirkliche Gehalt an Kernseife den wahren Werth. Hat letztere z. B. einen Werth von 0,6 Mark à Pfund (500 Grm.), und ergab die Analyse einer Seife 38,5 Proc. Fettsäure, so ist die untersuchte Seife à Pfd. nur (80 : 38,5 = 0,6 : x =) 0,29 Mark werth. Bei den Kali- oder Schmierseifen ist der Werth nach dem Quantum der Fettsubstanz zu berechnen, welches zur Seife verarbeitet ist. 11 Th. Fettsäure entsprechen durchschnittlich 12 Th. starrer Fettsubstanz, oder 12 Th. starre Fettsubstanz enthalten 1 Th. Glyceryloxyd. 19 Th. weiche oder flüssige Fettsäure entsprechen durchschnittlich 21 Th. Fettsubstanz.

c) *Pons*' volummetrisches Verfahren der Werthbestimmung der Seife. *Pons* stellt als Muster oder Typus die marmorirte Marseiller-Seife auf. Diese Seife stellt nämlich eine fast constante Zusammensetzung dar und

kann nur ungefähr 30% Wasser enthalten. Da über diese Grenze hinaus der Teig nicht mehr fest genug wäre, würde die Marmorirung zu Boden fallen und die Seife nicht mehr das gewöhnliche Aussehen haben. Diese Seife besteht aus:

Soda	6
Fettsäure	64
Wasser	30
	100

Nach der Rechnung wird 1 Grm. von dieser Seife genau von 0,1074 Grm. Calciumchlorid oder 0,2532 Grm. salpetersaurem Baryt zersetzt. So wird also eine aus 1,074 Calciumchlorid in 1000 CC. destillirtem Wasser bestehende Flüssigkeit von einem gleichen Volumen einer andern Flüssigkeit zersetzt werden, welche aus 10 Grm. marmorirter Seife in 100 CC. 25proc. Alkohol und so viel destillirtem Wasser besteht, um 1000 CC. Flüssigkeit zu geben. Sobald man den geringsten Ueberschuss Seifenflüssigkeit dazu giebt, erhält man durch Schütteln einen anhaltenden Schaum, wie bei der hydrotimetrischen Analyse. Man verfährt nun nach *Pons*, wie folgt. Man giebt in eine mit einem Stöpsel versehene Flasche von 60—80 CC. 10 CC. titrirter Chlorcalciumlösung und giebt dazu ungefähr 20 CC. destillirtes Wasser. Andererseits wägt man 10 Grm. der zu analysirenden Seife ab, welche in Spänen und so abgeschnitten werden, dass sie so genau wie möglich die mittlere Zusammensetzung des Musters darstellen und löst sie in 100 CC. Weingeist von 85% auf. In diesem ersten Stadium der Operation scheidet man die erdigen oder unlöslichen Substanzen aus. Man trennt sie durch Filtriren oder Decanthiren, wobei man den Niederschlag mit etwas zur Flüssigkeit hinzugesetztem Weingeist abwäscht, dann giesst man destillirtes Wasser zu, um 1000 CC. Flüssigkeit zu erhalten. Mit dieser Flüssigkeit füllt man einen in Cub.-Centimeter und Zehntel eines Cub.-Centimeters getheilten Glascylinder, indem man den Nullpunkt um ein Zehntel Cub.-Centimeter überschreitet. Dieses Volum stellt den Ueberschuss der Flüssigkeit vor, welche erforderlich ist, um den anhaltenden Schaum nach völliger Fällung des Kalksalzes zu bewirken. Man giesst sodann die Flüssigkeit tropfenweise mit dem Maasscylinder in die Analysirflasche. Wenn man durch Schütteln einen anhaltenden Schaum erhalten hat, liest man auf dem Maasscylinder die Zahl der gebrauchten Cub.-Centimeter und Zehntel eines Cub.-Centimeters ab; man dividirt endlich 10 CC. durch diese Zahl und erhält so das wahre Verhältniss der auf den Mustertypus zurückgeführten Seife. Wenn die gelesene Ziffer 10 CC. ist, so ist das probirte Muster eben so reichhaltig, als der angenommene Typus; wenn 20 CC., so ist ihre Reichhaltigkeit $^{10}/_{20}$ oder 50% der Typusseife. *Pons* titrirte nach dieser Methode 5 Seifengattungen und die von ihm erhaltenen Resultate waren:

Schwarze Seife	13,1 CC.
Weisse gemeine	8,6 „
Toiletteseife	9,5 „

Mandelseife	7,7 CC.
Gemeine Marseillerseife	9,7 „

Die Resultate aus dieser Methode sind also nur relative. Statt der Marseiller marmorirten kann auch jede andere als Normaltypus angenommen werden, nur ist dann die Chlorcalciumlösung damit in das entsprechende Verhältniss zu bringen.

d) Nach *Gräger* empfiehlt sich folgendes volummetrisches Verfahren: Man wägt 25 oder 50 Gramm der Seife ab, bringt sie in ein Becherglas, welches etwa 300 Cubikcentimeter Wasser enthält, und erwärmt gelinde bis zu erfolgter Auflösung. Nachdem die Seifenlösung wieder ganz erkaltet ist, vermischt man sie mit soviel Kochsalzlösung, dass eine Natronseife entsteht und diese sich auch abscheidet. (Das Kochsalz darf keine Erdsalze enthalten, eine Bedingung, welcher reines Steinsalz genügt.) Die breiförmig abgeschiedene Seife bringt man auf ein Papierfilter und wäscht sie hier mit einer kalten Kochsalzlösung so weit aus, dass das Waschwasser nur noch schwach alkalisch reagirt.

Alle Schmierseifen haben einen mehr oder weniger grossen Ueberschuss an Alkali. Dieses findet man seiner Menge nach, wenn man die vereinigten Waschwässer, oder einen beliebigen, aber gemessenen Theil davon durch Normal-Salz- oder -Salpetersäure austitrirt.

Die auf dem Filter zurückgebliebene Seife spült man mittelst einer Spritzflasche, welche Kochsalzlösung enthält, in ein Becherglas. Im Falle man hierzu unverhältnissmässig viel Kochsalzlösung gebraucht hätte, giesst man, nachdem die Seife sich gesetzt hat, soviel wie möglich davon wieder ab.

Je nach der zum Versuch angewendeten Menge Seife kennt man auch annähernd den Gehalt derselben an Alkali, indem man zur Zersetzung der Seife 5fach-Normalsalzsäure zusetzt (durch einfache Normalsäure wird die Seife nur sehr langsam zersetzt). Man erwärmt im Wasserbade, wobei das Becherglas mit einer Glasplatte zugedeckt gehalten wird, bis zur vollständigen Zersetzung und Trennung des Fettes von der Salzlösung und lässt dann erkalten. Gewöhnlich erstarrt hierbei das Fett so weit, um die Salzlösung abgiessen und auch das Fett etwas abspülen zu können. Sollte aber das Fett nach dem Erkalten nicht erstarren, so erwärmt man das Ganze noch einmal mit einer gewogenen Menge Wachs, Stearinsäure oder Paraffin bis zum Schmelzen, und erhält alsdann einen Oelkuchen, von welchem sich die Salzlösung trennen, und welcher sich abwaschen, durch Umschmelzen trocknen und wägen lässt.

Durch Titriren der sauren Flüssigkeit aus der Zersetzung der Seife mittelst Normal-Alkalis erfährt man den Gehalt der Seife an gebundenem Alkali (Kali und Natron zusammen, denn die Kaliseifen werden durch Kochsalz niemals zu reinen Natronseifen umgesetzt), und durch Wägen des getrockneten Oelkuchens den Gehalt der Seife an Fettsäuren. —

Freies oder überschüssiges Alkali in einer Seife lässt sich leicht durch Aetzsublimat erkennen. Betupft und bereibt man die Schnittfläche der Seife mit einer Lösung des Quecksilberchlorids, so erfolgt keine

Färbung, weil eine fettsaure Quecksilberoxydverbindung farblos oder weiss ist; bei Gegenwart von freiem Alkali entsteht wegen Abscheidung rothen Quecksilberoxyds eine braunrothe Färbung. In einer Seifenlösung verhält sich das Reagens ebenso. Bei Harzseife wird von *Naschold* neutrales Quecksilberoxydulnitrat empfohlen, welches man in concentrirter Lösung der kalten Harzseifenlösung zusetzt. Freies Alkali scheidet daraus grauschwarzes Quecksilberoxydul. Unbrauchbar erweist sich dieses Reagens bei Gegenwart von Chloralkalimetall.

Quantitativ wird freies Alkali bestimmt, indem man eine gewisse Menge der Seife zerschneidet, in wenig heissem Wasser löst, nach Zusatz von Kochsalzlösung aufkocht, erkalten lässt, die Unterlauge abgiesst und nun alkalimetrisch prüft.

Freies unverseiftes Fett in einer Seife verräth sich durch das schmierige Wesen beim Befühlen der Seife mit den Fingern. Es kann durch Petroläther bei 20° C. extrahirt werden.

3) Bestimmung der Art des Alkalis und der Abstammung der Fettsäure. Das Alkali in einer Seife des Handels ist entweder Natron oder Kali oder beides zugleich. Behufs der Bestimmung ist die Seife einzuäschern und die Asche nach den Bd. I, S. 52—54 gemachten Anweisungen zu untersuchen. Hiermit kann gleichzeitig eine Prüfung auf Verfälschungen der Seife mit Kieselsäure, Thon etc. verbunden werden.

Die Bestimmung der Fettsäure auf Abstammung ist eine sehr schwierige und unsichere. Da die Fettsäuren im Allgemeinen die Consistenz und den Schmelzpunkt der entsprechenden Fettsubstanz besitzen, so ist die Consistenz der aus einer Seife abgeschiedenen Fettsäure bei 20—25° und 10—15° und 1—5°, also bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten und zweitens der Schmelzpunkt zu erforschen.

4) Verfälschungen der Seifen. Behufs Gewichtsvermehrung der Seifen verbindet man diese mit Wasser (bis zu 30 Proc.), Kieselsäure, Specksteinpulver, weissem Thon, Stärkemehl, Traganth, Leimsubstanz, Soda, Sand. Diese Substanzen bleiben beim Auflösen der Seife in 90proc. Weingeist ungelöst. Die Seife wird, in dünne Scheibchen zerschnitten, in ein Kölbchen gegeben, mit der 20fachen Menge Weingeist übergossen und im Wasserbade bei circa 60—70° digerirt etc. Der im Filtrum angesammelte, in Weingeist unlösliche Rückstand wird mit heissem Weingeist abgewaschen, getrocknet, gewogen und specieller untersucht. Hier ist zu beachten, dass man Seifen mit Stärke oder Kartoffelmehl mischt, um sie für gewisse Zwecke, z. B. zum Waschen zarter Gewebe, brauchbar zu machen, und dass man Seifen mit Bimstein oder feinem Sand vermischt, um sie neben den Eigenschaften der Seife zu einem mechanischen Reinigungsmaterial zu machen (Bimsteinseife, Sandseife).

Harze extrahirt man aus der getrockneten und gepulverten Seife mittelst Benzins, welches nur unbedeutend auf Seife auflösend wirkt.

Flüchtige Oele. Aetherische Oele. Die meisten flüchtigen Oele, welche im Handel einen hohen Preis haben, sind häufig verfälscht. Verfälschungsmittel sind billige flüchtige Oele, Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fette Oele (Ricinusöl). Alle flüchtigen Oele haben die Eigenschaft, in dünner Schicht an der Luft zu verdunsten, obgleich der Kochpunkt ein hoher ist und im Allgemeinen über 150° liegt. Mit der Luft in Berührung, besonders unter gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichts, unterliegen sie einer freiwilligen Oxydation und die im Allgemeinen leicht bewegliche Flüssigkeiten darstellenden Oele werden dickflüssig (verharzen), specifisch schwerer und verändern ihren Geruch mehr oder weniger. Mehrere flüchtige Oele erweisen sich in ihrer Wirkung auf den thierischen Organismus als Gifte, z. B. Sabinaöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, Senföl; ein directes Gift ist das blausäurehaltige Bittermandelöl.

Viele flüchtige Oele sind Gemische von einem flüchtigen, meist bei niederer Temperatur erstarrenden Kohlenwasserstoff, Stearoptén oder Kampfer genannt, mit einem weniger flüchtigen sauerstoffhaltigen Oele, welches bei einigen Kältegraden flüssig bleibt und Elaeoptén genannt wird. Andere flüchtige Oele scheinen nur Hydrate seines Kohlenwasserstoffs, andere wieder reine Kohlenwasserstoffe zu sein. Alle diese Oele haben die Eigenschaft, sich unter Einfluss der Luft und des Lichts zu oxydiren. Einige wenige enthalten Schwefelverbindungen, wie Senföl (vergl. Bd. I. S. 592), Knoblauchöl, Löffelkrautöl, Asafoetidaöl; andere enthalten Blausäure, wie Bittermandelöl (vergl. Bd. I, S. 576), Kirschlorbeeröl, das Oel aus den Kirsch-, Pflaumen-, Pfirsich- und Aprikosenkernen; noch andere flüchtige Oele enthalten besondere Säuren, wie das Gewürznelkenöl die Nelkensäure oder Eugeninsäure, das Zimmtöl Zimmtsäure; endlich giebt es Oele, welche wie Pflanzensäureäther constituirt sind.

Die flüchtigen Oele sind in verschiedener, aber immer nur in sehr geringer Menge in Wasser löslich, umgekehrt vermögen sie geringe Mengen Wasser zu lösen. Die Löslichkeit in 90proc. Weingeist ist verschieden, das Löslichkeitsverhältniss mancher Oele sogar charakteristisch und daher zur Erkennung eines flüchtigen Oeles oft anwendbar. Die Lösung in Weingeist ist bei einem flüchtigen Oele klar, bei einem anderen trübe. Mit absolutem Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther sind die flüchtigen Oele in allen Verhältnissen mischbar.

Fast jedes flüchtige Oel besitzt einen specifischen Geruch, einige wenige einen specifischen Geschmack, wodurch sie leicht zu erkennen sind. Einige wenige flüchtige Oele haben eine besondere Farbe, wie z. B. das Kamillenöl, Wermuthöl.

Um ein flüchtiges Oel aus einer wässrigen oder schwach weingeistigen Flüssigkeit zu extrahiren, bedient man sich der Ausschüttelungen mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, frisch rectificirtem Petroläther.

Das specifische Gewicht der flüchtigen Oele ist meist geringer als das des Wassers, wenige sind schwerer als Wasser; zu den letzteren gehören Gewürznelkenöl, Zimmtöl, Senföl, Bittermandelöl, Wintergreenöl.

Gegen Jod verhalten sich die flüchtigen Oele nicht gleich, einige verhalten sich indifferent, andere erhitzen sich damit und wieder andere verpuffen damit. Siehe weiter unten.

I. Unterscheidung der flüchtigen Oele nach Farbe und specifischem Gewicht.

Name des flüchtigen Oeles.	Farbe.	Farbe nach der Rectification.	Specifisches Gewicht.
Anisöl	gelblich bis gelb		0,98 —0,99
Baldrianöl	gelbbraun, grünlichbraun		0,90 —0,96
Bergamottöl	blassgelb grünlich od. bräunlichgelb		0,86 —0,88
Bernsteinöl	braun	farblos od. gelblich	0,88 —0,95
Bittermandelöl	gelblich, später dunkler		1,04 —1,06
Cajeputöl	grün	farblos	0,91 —0,94
Cardamomöl	grünlichgelb		0,93 —0,95
Cascarillöl	dunkelgelb		0,90 —0,93
Citronenöl	gelblich	farblos	0,845—0,865
Copaivaöl	farblos oder gelblich	farblos	0,87 —0,91
Corianderöl	gelblich	farblos	0,87 —0,89
Cubebenöl	farblos		0,92 —0,94
Dillöl	gelblich, später rothbräunlich		0,88 —0,92
Dostenöl	gelblich bis bräunlichgelb		0,80 —0,90
Eukalyptusöl	farblos		0,88 —0,93
Fenchelöl	farblos, später gelblich		0,90 —0,99
Galbanöl	gelblich		0,90 —0,92
Galgantöl	gelblich		0,91 —0,92
Geraniumöl	gelblich		0,90 —0,91
Hopfenöl	blass bräunlichgelb		0,90 —0,91
Jasminöl	gelblich		
Ingweröl	gelbbräunlich		
Kalmusöl	blassgelb		0,89 —0,95
Kamillenöl	dunkelblau		0,91 —0,94
Kamillenöl, Römisch.	lichtblau		
Knoblauchöl	braungelb		
Krauseminzöl	gelblich bis gelb		0,89 —0,95
Kümmelöl	farblos oder gelblich	farblos	0,89 —0,96
Lavendelöl	farblos, aber nachdunkelnd		0,87 —0,90
Lorbeeröl (äth.)	gelblich		0,88 —0,90
Mairanöl	hellgelb		0,89 —0,92
Melissenöl	gelblich		0,85 —0,89
Monardenöl	gelbroth		
Muskatblüthenöl	blassgelb	farblos	0,87 —0,95

Name des flüchtigen Oeles.	Farbe.	Farbe nach der Rectification.	Specifisches Gewicht.
Muskatnussöl (äth.)	blassgelb, später dunkler		0,90 —0,93
Mutterkümmelöl	gelblich		0,90 – 0,97
Myrrhenöl	farblos oder gelblich		1,10 —1,12
Nelkenöl	braungelb		1,03 —1,06
Nelkenpfefferöl	farblos oder gelblich		
Orangenblüthenöl	farblos, später gelblich		0,85—0,90
Petersilienöl	gelblich		1,02—1,04
Pfefferöl	gelblich bis hellbraun		0,85—0,89
Pfefferminzöl	blassgelb, zuweilen grünlich irisirend		0,89—0,92
Poleyöl	gelblich		0,93—0,95
Pomeranzenschalenöl	gelblich	farblos	0,83—0,85
Quendelöl	gelb bis bräunlichgelb		0,89—0,92
Rainfarnöl	blassgelb oder grünlichgelb		0,90—0,95
Rautenöl	gelblich		0,85—0,90
Rosmarinöl	farblos od. blassgrüngelblich		0,88—0,92
Rosenholzöl	blassgelb		
Sadebaumöl (Sabinaöl)	farblos oder gelblich (nachdunkelnd)		0,89—0,93
Salbeiöl	grünlich, gelb oder gelblich		0,86—0,92
Sassafrasöl	gelblich, gelb, röthlichgelb		1,06—1,08
Schafgarbenöl	dunkelblau		0,87—0,92
Schwarzkümmelöl	gelblich bis bräunlichgelb		
Senföl	farblos oder gelblich		1,01—1,03
Spiköl	gelblich bis bräunlich		0,85—0,90
Sternanis	gelblich, gelb		0,96—0,98
Terpenthinöl	farblos		0,85—0,89
Thymianöl	gelblich oder grünlich, später rothbräunlich	farblos	0,87—0,89
Wachholderbeeröl	farblos, gelblich od. grünlich	farblos	0,84—0,89
Wachholderholzöl	farblos oder gelbgrünlich		
Wermuthöl	grün		0,88—0,93
Wintergreenöl	röthlich	farblos	1,14—1,17
Wurmsamenöl	gelblich bis braungelb		0,90—0,92
Ysopöl	gelblich bis braungelb		0,89—0,95
Zimmtöl	gelb (dunkler werdend)		1,03—1,06
Zimmtkassienöl	blassgelb bis dunkelgelb		1,025—1,08

II. **Auflöslichkeit flüchtiger Oele in 90proc. Weingeist.** Man giebt in einen Probircylinder 5 oder 10 Tropfen des flüchtigen Oels und dann unter Schütteln mit einem Tropfglase soviel 90proc. Weingeist, bis Lösung erfolgt ist. Ein älteres Oel wird sich immer löslicher erweisen,

als ein frisch bereitetes und ein in jenem Weingeist schwer lösliches Oel wird sich in Mischung mit einem leichtlöslichen Oel um vieles leichtlöslicher erweisen.

1,0 Volum des flüchtigen Oels erfordert bei 17 bis 20° C. zur Lösung 90proc. Weingeist

Anisöl	circa	3,5	Vol.	Petersilienöl	circa	3,5	Vol.
Baldrianöl	„	1,0	„	Petitgrainöl	„	1,0	„
Bergamottöl	„	0,5	„	Pfefferminzöl	„	1,0	„
*Bernsteinöl	„	15,0	„	*Pomeranzenschalenöl	„	5,0	„
Bittermandelöl	„	1,0	„	Rainfarnöl	„	1,0	„
Cajeputöl	„	11,0	„	Rautenöl	„	1,0	„
*Citronenöl	„	50,0	„	Rosenöl		50,0—70,0	„
*Copaivaöl	„	0,0	„	Rosmarinöl		1,0—2,0	„
*Cubebenöl	„	25,0	„	Sadebaumöl		1,0—2,0	„
Fenchelöl		1,0—2,0	„	Salbeiöl	circa	1,0	„
*Fichtenöl	circa	9,0	„	Senföl	„	0,6	„
Kalmusöl	„	1,0	„	Thymianöl	„	1,0	„
Kamillenöl	„	8,0	„	Terpenthinöl	„	9,0	„
Krauseminzöl	„	1,0	„	„ rectif.		10,0—12,0	„
Kümmelöl	„	1,0	„	*Wachholderbeeröl	circa	10,0	„
Lavendelöl	„	1,0	„	Wermuthöl	„	1,0	„
Mairanöl	„	1,0	„	*Ysopöl	„	3,0	„
Muscatblüthenöl	„	5,0	„	Zimmtöl	„	1,0	„
Nelkenöl	„	1,0	„	Zimmtkassienöl	„	1,0	„
Orangenblüthenöl		1,0—2,0	„				

Die mit einem * bezeichneten geben meist eine etwas trübe Lösung.

III. Jodreaction. Zur Prüfung des Verhaltens eines flüchtigen Oeles gegen Jod giebt man circa 0,1 Gm. trocknes Jod in ein Uhrgläschen und 4—5 Tropfen des Oels darauf.

a. Die Reaction ist lebhaft unter starker Temperaturerhöhung und Ausstossung von Dämpfen bei

Bergamottöl	Hopfenöl	Sadebaumöl
Citronenöl	Lavendelöl	Spiköl
Dostenöl	Muskatblüthenöl	Terpenthinöl
Eukalyptusöl	(Orangenblüthenöl ?)	Wermuthöl (älterem)
Fichtenöl	Pomeranzenschalenöl	

b. Nur geringe Wärme und schwache Dämpfe entwickeln

Anisöl	Kümmelöl	(Sassafrasöl)
Cardamomöl	Mairanöl	Schafgarbenöl
Cubebenöl	Melissenöl	Sternanisöl
Dillöl	Mutterkümmelöl	Thymianöl
Fenchelöl	Quendelöl	Wachholderöl
Kamillenöl	Rosmarinöl	Wohlverleiöl
Krauseminzöl	Salbeiöl	Ysopöl

c. Es erfolgt keine Reaction bei

Asphaltöl	Melissenöl (Indischem)	Sassafrasöl
Baldrianöl	Nelkenöl	Senföl
Bernsteinöl (rectf.)	Orangenschalenöl	Steinöl
Bittermandelöl	Petersilienöl	(Wachholderöl?)
Cajeputöl	Pfefferminzöl	Wermuthöl (frischem)
Cascarillöl	Rainfarnöl	Wurmsamenöl
Copaivaöl	Rautenöl	Zimmtkassienöl
Dippel's Thieröl	Rosenöl	(Zimmtöl, Zeylonischem)
Kalmusöl		

Von den Oelen der Rubrik *c* finden sich einige, welche sich bei einigem Alter gegen Jod nicht indifferent verhalten, sogar wie Oele der Rubrik *a* fulminiren. Führt die Jodreaction nicht immer zu sicheren Resultaten, so kann sie dennoch in Combination mit anderen Reactionen Vortheile bieten.

IV. *Hager*'s Methode der Prüfung und Erkennung verschiedener flüchtiger Oele (Schwefelsäure-Weingeistprobe). Diese Methode besteht darin, in einen circa 1,3 Centim. weiten Probircylinder 5—6 Tropfen des flüchtigen Oeles und 25—30 Tropfen reiner conc. Schwefelsäure zu geben und beide Flüssigkeiten durch Schütteln zu mischen. Hierbei findet entweder keine, oder eine kaum fühlbare, oder eine starke, oder eine sehr heftige Erhitzung statt, welche sich in allen Fällen selbst bis zur Dampfentwickelung steigert. Ferner ist die Mischung nicht immer von gleicher Farbe, bald trübe, bald klar, je nach Art des flüchtigen Oeles.

Nach dieser Mischung, und nicht eher als bis sie (fast) erkaltet ist, giebt man 8—10 CC. 90proc. Weingeist dazu und schüttelt, den Cylinder mit dem Finger verschliessend, gehörig durcheinander. Es entsteht in diesem Falle entweder eine dunkele oder helle, oder verschiedenfarbige, oder eine klare oder trübe Mischung. Das was sich im letzteren Falle in der Ruhe aus der Mischung absetzt, hat oft eine verschiedene Form oder Farbe, ist aber nicht in kaltem, etwas oder nicht oder ganz in kochend heissem Weingeist, leicht aber in Chloroform löslich.

1) Die Mischung von Oel, Schwefelsäure und Weingeist ist klar und durchsichtig oder nur äusserst unbedeutend trübe.

a) Völlig klar bei:

Bernsteinöl (*Ol. Succini*)	Fenchelöl (*Ol. Foeniculi*)	Rosenöl (*Ol. Rosae*)
Bittermandelöl (*Ol. Amygd. amar.*)	Nelkenöl (*Ol. Caryophyll.*)	Senföl (*Ol. Sinapis*)
Dillöl (*Ol. Anethi*)	Nitrobenzin (*Essentia Mirban*)	Steinöl (*Ol. Petrae rectf.*)
Dippel's Thieröl (*Ol. animale Dippelii*)	Pfefferkrautöl (*Ol. Saturejae*).	

b) Klare weingeistige Flüssigkeit über der Mischung aus Oel und Schwefelsäure bei:

Anisöl (*Ol. Anisi*) Sternanisöl (*Ol. Anisi stellati*)

c) **Die Mischung ist nur unbedeutend trübe oder fast klar bei:**

Baldrianöl (*Ol. Valerianae*) Nelkenöl (*Ol. Caryophyllorum*)
Pfefferminzöl (*Ol. Menthae pip.*) Quendelöl (*Ol. Serpylli*)
Wurmsamenöl (*Ol. Cinae*).

2) Die Mischung ist mehr oder weniger trübe oder milchig trübe bei den meisten übrigen vorstehend nicht genannten Oelen.

3) Die pyrogenen Oele erhitzen sich nicht, wie Steinöl, Benzin, oder nur sehr wenig, wie Bernsteinöl (*Ol. Succini*). Letzteres beobachtet man auch bei einigen anderen Oelen, wie z. B. bei Pfefferminzöl (*Ol. Menth. pip.*), Senföl (*Ol. Sinapis aeth.*).

4) Verhalten der einzelnen Oele bei der Prüfung nach der *Hager*'schen Methode:

Anisöl (*Oleum Anisi vulgaris*) und Sternanisöl (*Ol. Anisi stellati*) verhalten sich gleich. Das Gemisch mit Schwefelsäure ist theils dick dunkelroth, theils klar und flüssig. Der dicke dunkele schwarze Theil bleibt, nach Zusatz des Weingeistes und beim Schütteln damit, fest am Glase hängen. Die weingeistige Flüssigkeit ist klar und kaum gefärbt. Das Ungelöste wird auch durch Kochung nicht gelöst. Nach 1—2 Tagen ist die dunkle ungelöste Masse gewöhnlich weiss.

Baldrianöl (*Ol. Valerianae*). Erwärmung und geringe Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, wenig trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist dunkel himbeerroth, trübe, beim Aufkochen klar oder fast klar.

Bergamottöl (*Ol. Bergamottae*), ähnliches Verhalten wie bei Orangenblüthenöl. Die weingeistige Mischung ist blass graugelblich. Der Bodensatz bildet sich bald, liegt fest an und schwimmt nach heftigem Schütteln flockig herum. Nach 1—2 Tagen ist der Bodensatz nur unbedeutend, graugelb, und lässt sich durch Schütteln schwer in der klaren gelben Flüssigkeit flockig zertheilen.

Bernsteinöl, rectificirtes (*Ol. succini rectificatum*). Keine oder kaum eine Erwärmung beim Mischen mit Schwefelsäure, dunkelgelb, trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist gelb, etwas trübe, beim Aufkochen klar, wenige klare, darin herumschwimmende Oeltröpfchen.

Bittermandelöl (*Ol. Amygdalarum amararum*). Mit Schwefelsäure entsteht eine mässig braune oder bräunliche, vollständig klare Mischung unter mässiger Selbsterhitzung. (Bei Gegenwart von *Chloroform* schwimmen in der Mischung minutiöse Tröpfchen.) Auf Zusatz des Weingeistes ist die ganze Flüssigkeit klar und fast farblos.

Cajeputöl (*Ol. Cajaputi*). Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung leichtflüssig gelbroth, nicht sehr dunkelfarbig, etwas trübe, nach Zusatz des Weingeistes blass rosagrau, trübe, beim Aufkochen ziemlich klar werdend oder nur wenig trübe bleibend. Stellt man bei Seite, so ist nach 1 bis 2 Tagen die Flüssigkeit klar, hell bräunlich gelb, und der Bodensatz bildet einen durchsichtigen Tropfen,

während kleine durchsichtige Tröpfchen an der Gefässwandung hängen. Beim Schütteln erscheinen die Tropfen wie Harzsubstanz.

Cascarillöl (*Ol. Cascarillae*). Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit der Schwefelsäure. Mischung dunkel braunroth trübe, nach Zusatz von Weingeist dunkel bräunlichroth, trübe, eine Stunde nach dem Aufkochen dunkel bräunlich-violett oder dunkel bläulichroth.

Citronenöl (*Ol. Citri corticis*). Verhalten wie beim Bergamottöl, nur nach 1—2 Tagen bildet der unbedeutende Bodensatz einen durch Schütteln nicht zertheilbaren undurchsichtigen gelblichen Tropfen, gewöhnlich umkränzt oder umgeben von einem klaren dünnen Bodensatze in Form eines Anfluges.

Copaivaöl (*Ol. Copaivae*). Erwärmung und Dampf beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbroth, trübe, nach dem Weingeistzusatz trübe und gesättigt lilaroth. Beim Aufkochen trübe, aber dunkler und mehr himbeerroth. Nach 1—2 Tagen ein ungelöster kleiner Tropfen am Boden oder, wenn nicht gekocht wurde, ein weisslich gelber, in der dunkelbraunen klaren Flüssigkeit leicht zu zertheilender Bodensatz.

Dillöl (*Ol. Anethi*). Erwärmung und Dampfbildung beim Schütteln mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbroth, wenig trübe und leichtflüssig. Nach Zusatz von Weingeist entsteht eine blass zimmtbraune oder blass bräunlich-rothe klare Mischung. Wäre letztere etwas trübe, so wird sie beim Aufkochen völlig klar.

Dippel's ätherisches Thieröl (*Ol. animale aethereum*). Unbedeutende Erwärmung beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung gelblich, trübe. Nach Zusatz von Weingeist eine klare gelbe bis bräunlich gelbe Flüssigkeit.

Engelwurzöl (*Ol. Angelicae*). Erwärmung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbbraun oder röthlichbraun, trübe, nach Zusatz von Weingeist dunkel röthlichbraun oder dunkel rothgelb. Das Trübemachende geht nach einigen Augenblicken zu kleinen, allmälig nach dem Boden strebenden, hellen Flocken zusammen. Beim Aufkochen wird die Flüssigkeit dunkler und klar, ohne dass die Flocken sich auflösen. Letztere werden schwärzlich und sammeln sich nun schnell am Boden des Gefässes. Kocht man nicht auf, so ist nach 1—2 Tagen die Flüssigkeit klar und braungelb, der Bodensatz locker, flockig und sehr leicht zertheilbar.

Eukalyptusöl (*Ol. Eucalypti*). Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung rothgelb, nicht sehr dunkel, trübe, nach dem Weingeistzusatz weisslich pfirsichblüthenfarbig oder blass rosagrau und stark trübe, auch nach dem Aufkochen. Alsbald oder später scheidet sich ein harzähnlicher Tropfen von weisslich gelber Farbe ab.

Fenchelöl (*Ol. Foeniculi*). Erhitzung und Dampf beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth, ziemlich klar. Nach dem Weingeistzusatze erfolgt eine gelbliche, vollständig klare Lösung.

Geraniumöl (*Ol. Geranii*). Starke Erhitzung und dichte Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbroth, trübe, nach

Zusatz von Weingeist mehr oder weniger dunkelbraun, trübe. Beim Aufkochen dunkelbraun mit einem Stich ins Rothe, jedoch trübe bleibend.

Kadeöl (*Ol. cadinum. Ol. Junip. empyreumaticum*). Unbedeutende Erwärmung, keine Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung rothbraun trübe, nach dem Weingeistzusatz klar und braun.

Korianderöl (*Ol. Coriandri*). Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth und flüssig, kaum trübe, nach dem Weingeistzusatz trübe und dunkelbraun mit einem Stich ins Grüne. Helle Flöckchen sondern sich ab. Beim Aufkochen wird die Mischung klar und braun, mit einigen wenigen darin herumschwimmenden dunklen Partikeln.

Krauseminzöl (*Ol. Menthae crispae*). Starke Erhitzung ohne Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkel gelbroth. Nach dem Vermischen mit Weingeist sehr trübe, chamoisfarben, beim Aufkochen ziemlich klar oder unbedeutend trübe.

Kümmelöl (*Ol. Carvi*). Erwärmung und mässige Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung leichtflüssig, dunkelgelb oder rothbraun, etwas trübe. Nach dem Zusatz des Weingeistes ist die Mischung mässig trübe, roth, beim Aufkochen klar und blass himbeerroth.

Lavendelöl (*Ol. Lavandulae*). Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel braunroth, trübe, nach Zusatz von Weingeist ziemlich dunkelbraun, mit einem Stich ins Grünliche und trübe. Beim Aufkochen nach Zusatz von mehr Weingeist wird die Flüssigkeit klar mit darin herumschwimmenden Partikelchen.

Mairanöl (*Ol. Majoranae*). Erhitzung ohne Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, gelbroth, trübe, nach dem Verdünnen mit Weingeist pfirsichblüthfarben, sehr trübe, fast milchig, beim Aufkochen weniger milchig, aber trübe bleibend.

Melissenöl, Ostindisches (*Ol. Melissae Ostindicum*). Erhitzung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, bräunlich dunkelroth, trübe. Nach dem Verdünnen mit Weingeist mässig trübe, zimmtbraun, beim Aufkochen ziemlich klar mit darin schwimmenden dunklen schweren Tröpfchen.

Muskatblüthenöl, Macisöl (*Ol. Macidis*). Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung trübe, dunkelroth, nach Zusatz des Weingeistes röthlich braun, etwas dunkel, trübe. Beim Kochen dunkler braun, mit einem Stich ins lilafarbene, trübe. (Die weingeistige Mischung war bei einer andern Probe blassröthlich trübe).

Mutterkümmelöl (*Ol. Cumini*). Geringe Erwärmung, jedoch etwas Dampf beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth, flüssig, etwas trübe. Nach dem Weingeistzusatz röthlich gelb, trübe, nach dem Aufkochen nur etwas weniger trübe.

Orangenblätteröl. Wie Pomeranzenschalenöl.

Orangenblüthenöl (*Ol. Aurantii florum*). Erhitzung und Dampf beim Mischen mit Schwefelsäure. Nach dem Zusatz des Weingeistes ist das Gemisch trübe und hell kaffeebraun, ins Röthliche ziehend, nach dem Aufkochen etwas dunkler und etwas weniger trübe.

Petersilienöl (*Ol. Petroselini*). Mässige Erwärmung, Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, sehr dunkelroth. Nach dem Mischen mit Weingeist sehr trübe, röthlich chocoladenfarben, helle Flocken scheiden ab und schwimmen in der Flüssigkeit. Beim Aufkochen weniger trübe und die Flocken vereinigen sich zu einer dunkelfarbigen Masse, welche zu Boden sinkt.

Pfefferkrautöl (*Ol. Saturejae*). Erhitzung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist klar, blass himbeerfarben.

a) Pfefferminzöl (*Ol. Menthae piperitae optimum*). Sehr geringe Erwärmung, kein Dampf beim Vermischen mit Schwefelsäure, gelblichroth, ziemlich dunkel. Nach dem Verdünnen mit Weingeist mässig trübe, verdünnt himbeerroth, beim Aufkochen klarer werdend.

b) Pfefferminzöl, Amerikanisches (*Ol. Menth. pip. Americanum*). Erhitzung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkel bräunlichroth. Nach dem Mischen mit Weingeist trübe, hell gelblichbraun oder röthlichbraun, beim Aufkochen klar, hellbraun.

c) Pfefferminzöl, Deutsches (*Ol. Menthae pip. Germanicum*). Erhitzung ohne Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, gelblichroth, nicht sehr dunkel, trübe. Nach dem Verdünnen mit Weingeist trübe gelblichroth, aufgekocht etwas durchsichtiger, johannisbeerroth.

d) Pfefferminzöl, Englisches (*Ol. Menth. pip. Anglicum*). Verhalten wie bei a) Pfefferminzöl; die Mischung mit Weingeist ist aber klar und nur durch einen Stich himbeerroth gefärbt.

Pomeranzenschalenöl (*Ol. Aurantii corticis*). Die Mischung mit Schwefelsäure erhitzt sich stark, ist rotbraun und trübe. Die weingeistige Mischung ist blass weisslichgelb und völlig trübe und wird auch beim Kochen nicht klar. Nach 1—2 Tagen ist der Bodensatz der nicht gekochten Mischung bedeutend, weisslich, zusammenhängend, flockig.

Quendelöl (*Ol. Serpylli*). Erhitzung, Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelblutroth, trübe. Nach dem Vermischen mit Weingeist wenig trübe, gelblicher Farbenton mit himbeerroth. Beim Aufkochen fast klar.

Rainfarnöl (*Ol. Tanaceti*). Erwärmung, Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, wenig trübe. Nach dem Vermischen mit Weingeist gesättigt gelblichroth, wenig trübe, beim Aufkochen völlig klar.

Rosenöl (*Ol. Rosae verum*). Erhitzung und Bildung dicker Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelbraunroth. Nach dem Vermischen mit Weingeist, klar, braun, durchsichtig.

Rosmarinöl (*Ol. Rorismarini*). Starke Erhitzung, keine Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, gelblichroth, trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist chamois, milchig trübe, auch beim Aufkochen trübe. Nach zwei Tagen klar röthlich- oder gelblich-braun und klare Oeltropfen schwimmen unter und am Niveau der Flüssigkeit.

Rautenöl (*Ol. Rutae*). Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit

Schwefelsäure, dunkelroth, trübe. Nach der Mischung mit Weingeist gesättigt himbeerroth, mässig trübe, beim Aufkochen klar.

Sadebaumöl (*Ol. Sabinae*). Starke Erhitzung, keine Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, wenig trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist röthlich-lehmfarben, trübe, beim Aufkochen wenig trübe, blass himbeerroth.

Salbeiöl (*Ol. Salviae*). Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, trübe. Nach der Mischung mit Weingeist trübe, gesättigt himbeerroth, beim Aufkochen klar.

Sassafrasöl (*Ol. Sassafras*). Starke und anhaltende Erhitzung, keine Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, schwarzroth. Nach dem Mischen mit Weingeist äusserst dunkel kirschroth, bei starker Verdünnung klar und dunkelroth. Zuweilen Ausscheidung kohliger Partikel, welche Weingeist schwer löst.

Senföl, ätherisches (*Ol. Sinapis*). Kaum Erwärmung beim Vermischen mit Schwefelsäure, klar, wenig gelblich. Nach dem Mischen mit Weingeist farblos und klar. — Ein verfälschtes mischte sich mit Schwefelsäure unter starker Erhitzung, Dampfbildung und unter schwarzbrauner Färbung, und gab mit Weingeist eine dunkelbraune klare Flüssigkeit. Ein anderes mit Chloroform und einem fremden flüchtigen Oele (Eucalyptusöl?) verfälschtes gab mit concentr. Schwefelsäure eine klare hell-blutrothe Mischung, welche mit Weingeist verdünnt zwar eine fast farblose, aber etwas trübe Flüssigkeit lieferte.

Spanisch-Hopfenöl (*Ol. Origani Cretici*). Erhitzung, geringe Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, gelblich roth, trübe. Nach dem Vermischen mit Weingeist kaum gelblich gefärbt und nur wenig trübe (durch kleine, darin herumschwimmende klare Tröpfchen getrübt), beim Aufkochen klar, einige kaum gefärbte Tröpfchen bleiben ungelöst.

Steinöl, rectificirtes (*Ol. Petrae rectificatum officinale*). Keine Erhitzung, keine oder nur geringe Bräunung beim Vermischen mit Schwefelsäure. Nach der Mischung mit Weingeist farblos, wenig trübe, beim Aufkochen klar und farblos und Oeltröpfchen schwimmen an der Oberfläche.

Sternanisöl. Vergl. Anisöl.

Terpenthinöl (*Ol. Terebinthinae*) zeigt nach Abstammung und Alter ein zu sehr abweichendes Verhalten.

Thymianöl (*Ol. Thymi*). Erwärmung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, roth, trübe, beim Aufkochen klar mit vielen darin herumschwimmenden Oeltröpfchen.

Wachholderbeeröl (*Ol. Juniperi baccarum*). Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dünnflüssig, trübe und dunkel gelblichroth, nach dem Weingeistzusatz hell chamois oder schmutzig rosa und sehr trübe (bisweilen scheiden weisse Flocken ab), auch beim Aufkochen trübe. Nach einigen Stunden haben sich einige weissliche oder gelbliche Harztropfen am Boden gesammelt.

Wachholderholzöl (*Ol. Juniperi ligni*). Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung orangeroth, trübe, nach Zusatz

des Weingeistes blass oder weisslich chamoisfarben. Beim Aufkochen trübe bleibend. Nach einigen Stunden haben sich einige wenige weisse Flocken am Boden angesammelt.

Wermuthöl (*Ol. Absinthii*). Starke Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung rothbraun, trübe. Nach Zusatz des Weingeistes entsteht eine sehr dunkle, grün violette, undurchsichtige, scheinbar trübe Flüssigkeit, welche mit einer vielfachen Menge Weingeist gemischt eine klare grüne Lösung giebt.

Wurmsamenöl, Cinaöl (*Ol. Cinae*). Mässige Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth trübe. Nach dem Weingeistzusatz hell zimmtbraun, etwas trübe, beim Aufkochen fast klar werdend.

Ylangylangöl (*Ol. Unonae odoratae*). Erhitzung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, sehr dunkelroth, trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist blass ziegelroth, sehr trübe. Etwas der Schwefelsäuremischung bleibt trotz Schütteln in dem Weingeist unzertheilt. Beim Aufkochen etwas weniger trübe.

Ysopöl (*Ol. Hyssopi*). Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbroth, wenig trübe, nach Zusatz von Weingeist dunkel lilagrau oder grau, rosenfarben, trübe. Beim Aufkochen scheiden sich anfangs helle Flocken ab, die Flüssigkeit wird etwas klarer und gesättigt lila. In der Ruhe bildet sich ein geringer feinkörniger gelblicher Bodensatz.

Zimmtkassienöl (*Ol. Cassiae cinnamomeae*). Starke Erhitzung beim Schütteln mit Schwefelsäure und Entwickelung von Dämpfen. Die Mischung ist dunkel schwarzbraun, sehr dickflüssig und giebt nach Zusatz von Weingeist eine milchig trübe, olivengrüne Flüssigkeit, welche durch Schütteln die erkaltete schwarze Schwefelsäuremischung nur schwierig aufnimmt. Am andern Tage findet man das ganze Gemisch zu $^{2}/_{5}$ Vol. als grauen Bodensatz, zu $^{3}/_{5}$ als klare gelbbräunliche Flüssigkeit.

V. *Greville Williams'* Methode der Erkennung gewisser flüchtigen Oele ist von nebensächlichem Werthe, dennoch in einigen wenigen Fällen anwendbar, um Zweifel zu heben. Die Methode besteht darin, einige Tropfen auf Schwefelblei-Papier zu bringen und an einem dunklen Orte abdunsten zu lassen, dann nach 5, 10 bis 15 Stunden zu beobachten, ob Bleichung eingetreten ist. Das Schwefelbleipapier wird bereitet, indem man Fliesspapier mit schwach weingeistiger Bleizuckerlösung tränkt und das Papier nach dem Abtrocknen in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre bringt.

Schwefelbleipapier bleichen:

Krauseminzöl	Lavendelöl	Terpenthinöl
Pfefferminzöl	Rosmarinöl	

Schwefelbleipapier bleichen nicht:

Anisöl	Citronenöl	Thymianöl
Bergamottöl	Pomeranzenschalenöl	Wachholderbeeröl
Cajeputöl	Sadebaumöl	Zimmtkassienöl

VI. **Unterscheidung verharzter oder alter flüchtiger Oele, oder eine Verfälschung derselben mit Harzen und fetten Oelen.** Auf ein tarirtes Uhrglas oder besser in ein gläsernes Schälchen mit senkrechter Seitenwandung giebt man 1,0 Grm. des zu prüfenden flüchtigen Oels und lässt an einem 70—90° C. warmen Orte oder im Wasserbade abdunsten. Ein frisch bereitetes oder gut conservirtes Oel wird in dieser Temperatur vollständig verdunsten und vielleicht in wenigen Fällen einen Rückstand hinterlassen, welcher einem Anfluge gleicht und so gering ist, dass eine Wägung damit nicht vorgenommen werden kann. Alte Oele hinterlassen eine grössere Menge eines schmierigen oder festen Harzes. Dieser Rückstand beträgt meist kaum 0,1 Grm. Geht es über dieses Quantum hinaus, so ist das Oel eines fremdartigen Zusatzes verdächtig. Die Beschaffenheit des Rückstandes lässt diesen sehr leicht als Harz oder fettes Oel bestimmen.

VII. Verfälschung des flüchtigen Oeles mit fettem Oel. Ein gewöhnliches Verfahren, fettes Oel in einem flüchtigen Oele zu erkennen, besteht darin, einen Tropfen des letzteren auf ein Stück Schreibpapier fallen, aus einanderlaufen und dann an einem lauwarmen Orte abdunsten zu lassen. Bei Gegenwart fetten Oels hinterbleibt ein Fettfleck, welcher den ganzen Papierfasercontext, welchen der Oeltropfen deckte, gleichmässig durchscheinend macht. Manches flüchtige, besonders altes, etwas verharztes Oel hinterlässt einen scheinbaren Fettfleck, welcher nämlich nur in seinem Rande, nicht aber nach der Mitte zu durchscheinend ist. In der Wärme des Wasserbades schwindet in den meisten Fällen dieser Rand. In zweifelhaften Fällen giebt die Verdunstungsprobe sub VI. näheren Aufschluss.

Als Verfälschungsmittel dient gewöhnlich Ricinusöl, welches sich aber schon durch seine Löslichkeit in 1—2 Th. 90proc. Weingeist, dann aber nach *Draper* dadurch von anderen fetten Oelen unterscheidet, dass sich daraus der characteristische Oenanthylsäuregeruch entwickeln lässt. Der aus der Verdunstungsprobe (VI) erhaltene öläbnliche Rückstand wird eine Stunde im Wasserdampfbade erhitzt, um ihn möglichst von den Riechtheilen des flüchtigen Oeles zu befreien, dann mit einem doppelten Volum 25proc. Salpetersäure betropft und im Sandbade bei mässiger Hitze durch Abdampfen von der Salpetersäure befreit. Uebergiesst man den Rückstand mit concentrirter Natroncarbonatlösung, so entwickelt sich der characteristische Geruch nach Oenanthylsäure.

VIII. **Verfälschung der flüchtigen Oele mit Weingeist.** Diese ist eine nicht seltene, im Allgemeinen aber leicht nachzuweisende. — *A.* (Wasserprobe). Lässt man einen Tropfen des flüchtigen Oels auf eine kalte Wassersäule, welche sich in einem Reagirglase befindet, fallen, so sinkt der Tropfen entweder in klarer durchsichtiger Form zu Boden oder steigt an das Niveau des Wassers, dieses in klarer Schicht bedeckend oder als eine klare Scheibe darauf schwimmend. Der Tropfen Oel bewahrt seine Klarheit mindestens 10 Minuten, gewöhnlich länger. Der Tropfen

des mit Weingeist verfälschten Oeles umzieht sich in dem Moment, in welchem er in das Wasser fällt, mit einer weissen oder milchigen Wolke oder er verliert alsbald seine Durchsichtigkeit und zeigt eine weissliche Opalescenz. Im letzteren Falle liegt kaum eine directe Verfälschung vor, und stammt der Weingeist daher, dass die Fabrikanten der flüchtigen Oele die Gefässe mit Weingeist reinigen und ausspülen und das Austrocknenlassen für überflüssig halten, andererseits macht man auch wohl einen geringen Weingeistzusatz, welcher das Oel vor Verharzung und Sauerwerden lange Zeit schützt. Die vorstehende Wasserprobe ist ungemein exact, und sollte man nur dann eine Verfälschung mit Weingeist annehmen, wenn sich die milchige Wolke um den in das Wasser fallenden Oeltropfen sofort einstellt. — *B.* (Tanninprobe). Eine andere Methode der Prüfung auf Weingeistgehalt (gleichfalls von *Hager* angegeben) giebt sehr exacte Resultate. In einen Probircylinder giebt man 5—10 Tropfen des Oels, dazu ein erbsengrosses Stückchen trocknen Tannins (Galläpfelgerbsäure), agitirt so weit, dass dieses von dem Oele benetzt ist und stellt mehrere Stunden bei mittlerer Temperatur bei Seite. Da das Tannin sehr leicht und porös ist, so schwimmt es an der Oberfläche des Oels und verharrt an dieser Stelle unverändert tagelang, wenn das Oel von Weingeist frei ist. Im anderen Falle zieht es je nach dem Maasse der Weingeistmenge in 3 bis 50 Stunden Weingeist an, bildet damit eine mehr oder weniger durchsichtige, klebrige oder schmierige, einem weichen Harze nicht unähnliche Masse, welche sich zu Boden senkt und sich daselbst, oder auch an die Seitenwandung des Cylinders, fest ansetzt, so dass es sich beim Schütteln nicht fortbewegen lässt. Mittelst einer Stricknadel untersucht man diese Masse auf ihre Consistenz. Enthält das flüchtige Oel viel Weingeist, so geht das Tannin völlig in Lösung über. Ein Erwärmen bis zu 30—40° C. führt die Verbindung des Tannins mit dem Weingeist um so schneller herbei. Wenn das Tannin bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 3 Stunden sich nicht verändert, so dürfte aus den weiter oben angegebenen Gründen eine Verfälschung mit Weingeist nicht vorliegen. Flüchtige Oele, bei welchen diese Tanninprobe nicht anwendbar ist, sind diejenigen, welche eine Säure enthalten, wie Bittermandelöl, Gewürznelkenöl, Zimmtöl, welche das Tannin zu lösen pflegen. In reinem flüchtigem Senföl setzt sich das Tannin als eine hyaline Masse an, beim Untersuchen mit der Stricknadel findet man aber, dass die Masse nicht zähe, schmierig und weich, sondern hart ist. — C. (Natriumprobe). Eine in mehreren Fällen nicht zu verachtende Probe hat *Dragendorff* angegeben. Flüchtige Oele, welche Kohlenwasserstoffe sind, erleiden im Contact mit Natriummetall keine Veränderung, und flüchtige Oele, welche zugleich sauerstoffhaltige Oele enthalten, verändern sich in Berührung mit Natrium erst nach Verlauf von 5—10 Minuten, doch immerhin wenig auffallend; bei Gegenwart von Weingeist tritt dagegen eine heftige Reaction in Gestalt einer Wasserstoffgasentwickelung ein, die Oelmasse wird braun oder dunkelbraun, dickflüssig oder starr. In 10 Tropfen des Oels giebt man ein kleines Stückchen Natriummetall. Mit Natrium in Berührung verändern sich folgende Oele nicht oder doch nur wenig und

können daher mit Natrium auf eine Verfälschung mit Weingeist geprüft werden.

Bergamottöl	Lavendelöl	Rosmarinöl
Bernsteinöl	Muscatnussöl (äth.)	Salbeiöl
Citronenöl	Petitgrainöl	Terpenthinöl
Copaivaöl	Pfefferminzöl	Wachsöl
Krauseminzöl	Pfefferöl	

Flüchtiges Senföl entwickelt mit Natriummetall in Berührung ruhig Wasserstoffgas und wird gelb und dickflüssig, bei Gegenwart von Weingeist erfolgt aber eine stürmische Gasentwickelung und es entsteht eine dunkelbraune dickfliessende Masse. — *D.* Die quantitative Bestimmung der Verfälschung mit Weingeist ist entweder durch Destillation aus einem Glaskölbchen in der Wärme des Wasserbades oder nach *Hager* durch Schütteln mit einem Gemisch aus Wasser und Glycerin (pharm. Centralh. 1864 No. 10) zu bewerkstelligen. Bei der Destillation gehen mit dem Weingeist bei einigen Oelen auch ölige Theile über, so dass die Mischung des Destillats mit wässrigem Glycerin immer noch nöthig wird. In einen graduirten Cylinder mit Zehnteltheilung giebt man gleiche (je 10) Volume Oel und ein Gemisch aus circa $^2/_3$ Glycerin und $^1/_3$ Wasser, schüttelt um und setzt einige Stunden oder bis zur Schichtung der Mischung an einem lauwarmen Orte bei Seite. Nach dem Erkalten auf circa 17,5° C. liest man die Volume beider Schichten ab. Das wässrige Glycerin hat allen Weingeist aufgenommen. Melissenöl ist nicht unlöslich in Glycerin.

IX. Eine Verfälschung der flüchtigen Oele mit Chloroform ist einige Male beobachtet worden. Durch Destillation aus einem Glaskolben in der Wärme des Wasserbades lässt sich Chloroform ziemlich genau sondern. Eine Verfälschung mit Chloroform kann vorliegen, wenn sich das flüchtige Oel specifisch schwerer erweist als oben unter I, S. 543 angegeben ist. Der Nachweis lässt sich hier in derselben Weise bewerkstelligen wie S. 337 (Prüfung mittelst Zinks und verdünnter Schwefelsäure) angegeben ist.

X. Verfälschung flüchtiger Oele mit Terpenthinöl und Oelen verschiedener Pinienarten. Diese Verfälschung ist schwierig nachzuweisen, weil die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Terpenthinöle durch Einfluss von Licht, Luft und Alter, auch durch die Mischung mit anderen flüchtigen Oelen verschiedentlich modificirt werden. Es ist die Gegenwart von Terpenthinöl durch das Verhalten in mehreren Prüfungsmethoden zu erforschen, 1. durch die Löslichkeit in Weingeist (vergl. unter II, S. 544), 2. durch das Verhalten gegen Jod (vergl. unter III, S. 545), 3. durch das Verhalten in der *Heppe*'schen Reaction. Letztere lässt Terpenthinöl erkennen, wenn das flüchtige Oel mindestens 4 Proc. davon enthält. Das Reagens ist Nitroprussidkupfer, dargestellt durch Fällung von Kupfersulfatlösung mittelst Nitroprussidnatrium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages. In einen Probircylinder giebt man pulvriges Nitroprussidkupfer von der Grösse einer Erbse und circa

25 Tropfen des Oels, erhitzt, lässt einige Secunden sieden und stellt zum Klarabsetzen bei Seite. Terpenthinöl (auch Citronenöl) zeigt sich dann kaum oder doch nur unbedeutend verändert, seine Gegenwart in anderen flüchtigen Oelen genügt, jede Veränderung dieser letzteren zurückzuhalten. Das abgesetzte Nitroprussidkupfer erscheint grün oder blaugrün. Andere flüchtige Oele erleiden durch die Behandlung mit Nitroprussidkupfer eine verschiedene, aber stets auffallende Veränderung, sie werden entweder dunkler oder stark gefärbt, gelbbraun, grünbraun etc., und das daraus sich absetzende Nitroprussidkupfer ist grau, braun oder schwarz.

XI. Prüfung der flüchtigen Oele auf Geruch und Geschmack. Um den Geruch zu prüfen, wenn derselbe wenig markirt ist, giebt man einen Tropfen des Oels in ein leeres trocknes Becher- oder Trinkglas, zertheilt den Tropfen durch Reiben mit einem Glasstabe und prüft noch circa 5 Minuten. Dann prüft man in der Weise, dass man in einer Flasche einen Tropfen des Oels mit circa 20 CC. Wasser kräftig durchschüttelt, das Gemisch filtrirt und auf die Zunge bringt.

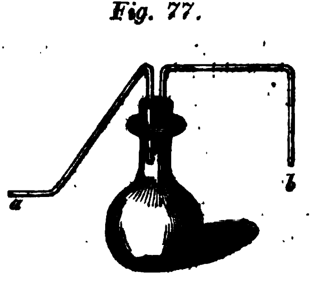
XII. Bestimmung und Wägung flüchtiger Oele und des Kampfers in weingeistigen Flüssigkeiten. Die Wägung ist hier immer nur eine annähernde. Durch fractionirte Destillation in der Wasserbadwärme ist die Scheidung nicht zu erreichen, indem die meisten flüchtigen Oele zum Theil in den Weingeistdämpfen sich verflüchtigen und im Destillat wieder angetroffen werden. Je nach dem Zustande und der disponiblen Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit kann man folgende Verfahrungsweisen einschlagen:

1) In ein Glaskölbchen, dessen Hals eine Cubikcentimetertheilung hat, oder in einen Glascylinder, welcher graduirt ist, giebt man 15 Volume einer halb-concentrirten Glaubersalz- oder einer ebensolchen Natronnitratlösung, bespült die Wandung damit, setzt dann 5 Volume der weingeistigen Oellösung dazu, schüttelt kräftig um, und setzt, wenn man einen Kolben von oben bezeichneter Art anwendete, noch so viel Salzlösung hinzu, dass sich das Niveau in dem oberen Drittel des Kolbenhalses befindet. Nach nochmaligem Umschütteln setzt man an einem Orte von 20—25° C. bei Seite, bis die Flüssigkeitsschichten sich klar gesondert und der aus Salz bestehende Bodensatz eine klare Flüssigkeitsschicht über sich hat. Das Volum der Oelschicht, welche die obere ist, wird entweder nach dem Volum bestimmt oder mit einem gleichen Volum Wasser verglichen und berechnet, indem man bei Oelen, welche leichter als Wasser sind, das Gewicht des Wassers mit 0,95, bei schweren Oelen mit 1,15 multiplicirt. Das Resultat umfasst dann noch den Verlust, d. h. das etwa noch in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst gebliebene Oel. Befindet sich neben den flüchtigen Oelen auch noch Kampfer in der weingeistigen Flüssigkeit, so wird der Kampfer gleichzeitig mit abgeschieden. Will man das abgeschiedene Oel in eine feste wägbare Masse verwandeln, so giebt man eine genau gewogene, circa 3fache Menge Paraffin dazu, erwärmt die obere Schicht der Flüssigkeitssäule gelind unter Drehung des Cylinders.

um seine Axe, bis das Paraffin geschmolzen ist, hängt eine tarirte Platindrahtschleife in die Paraffinschicht und lässt erkalten. Die starre Masse wird dann herausgehoben, mittelst Fliesspapiers von anhängender Feuchtigkeit befreit und gewogen.

Ist Kampfer in einer weingeistigen Flüssigkeit enthalten, aber flüchtige flüssige Oele nicht oder doch nur in geringer Menge gegenwärtig, so geschieht die Abscheidung ganz in derselben Weise, wie vorstehend angegeben ist, nur setzt man alsbald Petroläther (mit niedrigstem Kochpunkt) hinzu. Nach dem Absetzen der Mischung hebt man die Petrolätherschicht mittelst eines Saugfläschchens ab, spült das Niveau der Flüssigkeit mit etwas Petroläther nach und lässt dann die Petrolätherlösung in einer tarirten flachen Schale mit ebenem Boden und perpendiculärer Seitenwandung bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten. Hier ist der richtige Zeitpunkt abzuwarten, wo der Petroläther möglichst vollständig, von dem Kampfer aber nur sehr wenig verdunstet ist, um die Wägung vorzunehmen. Das Gewicht des Kampfers mit 1,25 multiplicirt, ist annähernd das Gewicht des gelöst gewesenen Kampfers. Enthält die Kampferlösung noch andere Stoffe, welche in dem Petroläther löslich wären, so ist vielleicht die Anwendung von Schwefelkohlenstoff in Stelle des Petroläthers geeigneter. In diesem Falle ist der Zusatz von etwas mehr Wasser angezeigt, so dass die wässrige Flüssigkeit specifisch leichter bleibt als Schwefelkohlenstoff und dieser sich am Grunde der Mischung ansammeln kann. Die Scheidung der Flüssigkeitsschichten in der Ruhe erfordert eine etwas längere Zeit (24 Stunden) und die Schwefelkohlenstoffschicht sammelt man dann in einem mit Wasser gut durchfeuchteten Filter. Den Kampfer in der Paraffinmischung in ähnlicher Weise wie die flüchtigen Oele zu sammeln, ist schwierig, da das geschmolzene Paraffin mit der Flüssigkeit durchschüttelt werden muss und das abscheidende Paraffin neben dem Kampfer auch Feuchtigkeit einschliesst.

Fig. 77.



Saugfläschchen.

XIII. Specielle Fälle der Untersuchung flüchtiger Oele. Diese beziehen sich auf einige flüchtige Oele, welche einen hohen Preis haben und deshalb in den Händen gewissensloser Kaufleute der Gefahr der Verfälschung nicht entgehen.

Anisöl (*Oleum Anisi vulgaris*) kommt mit Sternanisöl und auch mit Weingeist verfälscht vor, ohne dass dadurch die Disposition bei + 5 bis 10° C. zu erstarren wesentlich vermindert erscheint. Mit dem Sternanisöl hat das Anisöl im Geschmack, Geruch und chemischen Verhalten eine sehr grosse Aehnlichkeit. Mit folgender von *Hager* angegebenen Prüfungsmethode dürfte sich das Sternanisöl nachweisen lassen. In einen

Probircylinder giebt man 10 Tropfen des Oels, 60—70 Tropfen eines möglichst von Weingeist und Wasser freien Aethers, setzt nach der Mischung ein Stückchen (0,2 Gm.) Natriummetall hinzu und stellt bei Seite, bisweilen sanft agitirend. Nach Verlauf von circa 4 Stunden findet man eine klare Flüssigkeit mit einem Bodensatz. Bei reinem Anisöl ist die Flüssigkeit fast farblos, der Bodensatz gelblich weiss, bei Gegenwart von Sternanisöl ist aber Flüssigkeit wie Bodensatz gelb. — Die Prüfung auf Weingeist geschieht nach VIII, S. 553.

Bergamottöl (*Oleum Bergamottae*) ist mit Pomeranzenschalenöl, ähnlichen billigeren Oelen, auch mit Weingeist verfälscht. Wird geprüft nach II (S. 544), IV (S. 546), VIII (S. 553) und durch den Geruch.

Bittermandelöl. Siehe Bd. I, S. 576—577.

Cajaputöl (*Oleum Cajeputi*) ist oft ein künstliches Gemisch und auch wohl mit Kupfer grün gefärbt. Prüfung nach III und IV. Kupfer findet man, wenn man das Oel mit salpetersäurehaltigem Wasser ausschüttelt, das wässrige Filtrat mit Ammon neutralisirt und mit Ferrocyankalium versetzt. Bei Gegenwart von Kupfer entsteht ein dunkelbraunrother Niederschlag. Einige Gramme des Oeles werden in einem Abdampfschälchen von Berliner Porcellan zur Trockne verdunstet und der harzartige Rückstand, der die Wandung des Schälchens bedeckt, durch Erhitzung des letzteren zur Rothgluth über einem Bunsen'schen Brenner eingeäschert. Ein Tropfen Salpetersäure, den man vor dem gänzlichen Erkalten zufügt, löst leicht etwa vorhandenes Kupfer auf und gibt eine Lösung, die nach einiger Verdünnung den gebräuchlichen Reactionen auf dieses Metall in allerdings geringem Maasstabe unterworfen werden kann. Der Kupfergehalt beträgt kaum 0,02 Procent, ist also zu unbedeutend, als dass dadurch das Cajeputöl als Medicament unbrauchbar werden könnte, es giebt aber ein Kupfergehalt dem Verdachte einer Verfälschung Raum.

Pfefferminzöl (*Oleum Menthae piperitae*). Es giebt verschiedene Handelssorten, von welchen sich die Englische durch feinen Geruch und Geschmack auszeichnet, dann folgt in der Güte die Deutsche Sorte, die geringste ist die Amerikanische, welche häufig mit Oelen der Pinien oder mit Sassafrasöl verfälscht angetroffen wird. Eine gelbliche Farbe deutet in Sonderheit auf eine Verfälschung mit Sassafrasöl, Eukalyptusöl, Oel verschiedener Pinien. Die Prüfung besteht 1) auf Weingeistgehalt nach VIII (S. 553) mittelst Tannins, und wäre in dieser Probe eine Verfälschung mit Weingeist anzunehmen, wenn das Tannin im Verlauf von 2 Stunden eine schmierige Consistenz angenommen hätte. Es ist nämlich erwiesen, dass das Pfefferminzöl sich besonders gut conservirt, wenn es circa 0,5 Proc. Weingeist enthält. Dieser geringe Gehalt wird erst nach Verlauf von 3 Stunden an dem Tannin ersichtlich. — 2) Terpenthinöl und Eukalyptusöl fulminiren mit Jod, Pfefferminzöl nicht, jene beiden Oele sind auch in einem anderen Verhältnisse in Weingeist löslich, ihre Entdeckung ist also sehr leicht nach II (S. 544) und III (S. 545). — 3) Sassafrasöl wird durch die Schwefelsäure-Weingeistprobe erkannt (nach IV, S. 546). — 4) Nach *Roze* durch die Blaseprobe. Man giebt in

einen kurzen, nicht zu engen Reagircylinder circa 10 Gm. des Oels und bläst durch ein ∾förmig gebogenes Glasrohr einen sanften Luftstrom auf die Oberfläche des Oels. Das reine Oel wird an der Oberfläche nicht oder nur von einer geringen trüben Wolke bedeckt, die rasch verschwindet, ein unreines gemischtes Oel bedeckt sich dagegen häufig mit einer weisslichen Wolke, welche sich in Form feiner Striche und Striemen in das Oel hineinsenkt. Diese Probe erfordert eine gewisse Routine, die man sich aber durch wiederholten Versuch aneignen kann. Sie ist von *Rose* speciell für das mit Terpenthinöl verfälschte Oel angegeben.

Rosenöl (*Oleum Rosae*) ist blassgelblich, bei 20—30° C. etwas dickflüssig, unter + 10° C. zu einer durchscheinenden krystallinischen, bei circa 20° schmelzenden Masse erstarrend. Die Prüfung erfolgt nach II, III und IV. Eine Verfälschung mit Wallrath ergiebt sich beim Verdunsten des Oeles.

Senföl. Vergl. Bd. I, S. 592 und 593.

Pyrogene Oele und Mineralöle. Hierher gehören Petroleum, Benzin, Petroläther, Paraffinöle, Harzöle. Die flüchtigeren Oele dieser Art unterscheiden sich von den flüchtigen oder ätherischen Oelen, dass sie sich bei der Mischung mit concentrirter Schwefelsäure nicht oder nur unbedeutend erhitzen und um ein Vielfaches schwerer in 90proc. Weingeist löslich sind; die weniger flüchtigen oder dickflüssigen unterscheiden sich von den fetten Oelen dadurch, dass sie sich nicht verseifen lassen (bei Harzöl ist der zehnte bis sechste Theil des Oelvolums verseifbar). Gemische aus pyrogenen Oelen oder Mineralölen mit fetten Oelen untersucht man in der Weise, dass man mit Natronlauge verseift, im Wasserbade das Wasser abdampft und den Rückstand mit Aether oder Petroläther extrahirt. Die Seife bleibt ungelöst, das Paraffinöl geht in Lösung über. Das Abdampfen des Aethers oder Petroläthers nimmt man nicht in einer Schale vor, aus der sich ein grosser Theil der Lösung über den Rand hinwegziehen würde, sondern in einem tarirten Kölbchen. Die Löslichkeit der Seife in Petroläther ist sehr gering.

Der Ursprung roher Destillationsprodukte und mineralischer Oele lässt sich einigermaassen bestimmen. Aus den Steinkohlen herrührende Oele enthalten Naphtalin, Benzin und Carbolsäure; aus Braunkohle, Torf, Holz, Thonschiefer etc. gewonnene Oele enthalten Paraffin, Photogen und Carbolsäure; Petroleum enthält keine Carbolsäure, aber Paraffin, Petroleumbenzin, Petroläther. Die rohe Carbolsäure aus Steinkohlen besteht vorwiegend aus Phenol, diejenigen aus Holz und junger Braunkohle dagegen vorwiegend aus Cresol und Phlorol (Cresolsäure und Phlorylsäure).

Steinöl, Naphta, Italienisches Petroleum (*Oleum Petrae*), wird nur zu medicinischen Zwecken verwendet. Es bildet eine farblose, gelbliche oder röthliche irisirende klare, völlig flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit von bituminösem Geruche, welcher jedoch von dem Geruche des Amerikanischen Petroleums etwas verschieden ist. Das spec. Gew. bewegt sich zwischen 0,83—0,88. Das durch Destillation gereinigte

Steinöl, rectificirtes Steinöl, ist farblos und von 0,75—0,80 spec. Gew. Der Kochpunkt liegt ungefähr zwischen 100—120° C.

Eine Verfälschung mit Terpenthinöl kommt jetzt kaum noch vor. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure würde sich das Terpenthinöl durch starke Erhitzung und Entwickelung von Dämpfen zu erkennen geben. Verfälschungen mit pyrogenen Producten aus Torf und Braunkohlen sind öfters beobachtet. Behufs Erkennung derselben giebt man gleiche Volume concentrirter Schwefelsäure (von 1,842 spec. Gew.) und Steinöl in einen Probircylinder und mischt durch circa 3 Minuten langes Hin- und Herschwenken des Cylinders. Bei reinem Steinöl erfolgt 1) keine fühlbare Wärmeentwickelung und in der Ruhe scheidet es sich meist alsbald 2) von der braun oder schwarz gewordenen Säure. Durchschüttelt man alsdann aufs Neue und setzt eine circa ebenso hohe Schicht Wasser hinzu als Säure und Steinöl, so entstehen nach dem Durchmischen sehr bald zwei Schichten. Die untere sauere wässrige ist 3) mehr oder weniger gefärbt, und die obere zeigt die Klarheit und Farbe oder Farblosigkeit des Steinöls. Liegen Falsificate und Substitute des Steinöls vor, so wird eine oder die andere der erwähnten drei Reactionen und Erscheinungen nicht eintreten oder sich in anderer Art zeigen. Entweder erwärmt oder erhitzt sich die Mischung mit der Schwefelsäure fühlbar, oder die mehrere Minuten durchschüttelte Mischung scheidet in der Ruhe das angebliche Steinöl nur sehr langsam ab, oder endlich beim Vermischen mit dem Wasser scheidet sich das Oel oberhalb in gefärbter (grauer, rother, violetter, brauner, schwarzer) Schicht ab, die untere wässrige Schicht oft weniger gefärbt lassend.

Dieser letztere Umstand ist charakteristisch, indem das Steinöl das durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildete, mehr oder weniger gefärbte Harz nicht löst, während dies aber von den meisten Substituten geschieht. Zuweilen scheidet sich nach längerem Stehen die obere Schicht bei verfälschtem Oele in eine oberste wenig gefärbte oder farblose und eine untere dunkel gefärbte.

Petroleum, Leuchtpetroleum, Brennpetroleum. Amerikanisches Petroleum oder Steinöl oder Erdöl, wird zu Beleuchtungszwecken gebraucht. Das rohe Petroleum darf gesetzlich nicht in den Handel gebracht werden. In der Nord-Amerikanischen Union wird jedes Fass Petroleum, welches in den Handel kommt, untersucht, und zwar darf dasjenige Petroleum nicht passiren, welches bei 38° C. (100° Fahrenheit) brennbare Dämpfe entwickelt. Dieses Temperaturmaass ist etwas zu niedrig gegriffen, für unsere Europäischen Verhältnisse wäre die Annahme von 50° C. wohl geeigneter. Das aus dem Rohpetroleum bei 30—40° C. gesammelte Destillat nennen die Amerikaner Rhigolene und gebrauchen es zu denselben Zwecken wie den Petroläther. Das Petroleum, welches als Leuchtöl verbraucht wird, ist ein raffinirtes, d. h. durch Behandeln mit Laugen oder Säuren und fractionirte Destillation gereinigtes Oel. Im Laufe einer fractionirten Destillation gewinnt man:

a) Petroleumäther, Petroläther, auch Kerosolen, Rhigolen,

Sheerwoodoil genannt. Er destillirt bei 40—60° C. über und hat ein spec. Gew. von 0,65—0,66.

b) Gasoline, Canadol, ist das bei 70—90° aufgefangene Destillat von 0,66—0,68 spec. Gew.

c) Benzin ist das bei 80—100° aufgefangene Destillat von 0,68—0,70 spec. Gew.

d) Ligroïne destillirt bei 100—120°, hat ein spec. Gew. von 0,71—0,73.

e) Putzöl ist das bei 120—150° übergehende Destillat von 0,73—0,79 spec. Gew.

f) Leuchtpetroleum giebt das bei 150—300° Destillirende, von circa 0,8 spec. Gew.

g) Im Destillationsrückstande verbleiben Paraffinöle, welche man als Schmiermittel gebraucht, auch wohl als Vulkanöl oder Phönixöl in den Handel bringt.

Das Leuchtpetroleum ist eine farblose oder schwach gelbliche, bläulich fluorescirende, dünn fliessende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, sehr unbedeutend löslich in 90proc. Weingeist, aber in allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpenthinöl. Sein Kochpunkt liegt über 150°. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich dem Steinöl (S. 551) ähnlich. In Betreff der Prüfung auf Reinheit und Brauchbarkeit als Leuchtmaterial sind drei Punkte aufzufassen: 1) Es darf in den Reservoirs der brennenden Lampe nicht Feuer fangen oder explodiren, 2) nicht mit pyrogenen Destillationsproducten aus Torf, Braunkohle, bituminösem Schiefer, Harzen etc. verfälscht sein, 3) und nicht ein über 0,81 hinausgehendes spec. Gew. haben. Im letzteren Falle enthält es reichlich Paraffinöl und brennt in Lampen schlecht und düster.

1) Zur Erkennung des ersten Umstandes bedient man sich eines empirischen Verfahrens, welches darin besteht, dass man in eine Untertasse eine circa 1 Centimeter hohe Schicht des Petroleums von mittlerer Temperatur (16—20° C.) eingiesst, und in diese Schicht ein brennendes Zündhölzchen fallen lässt. Das Zündhölzchen muss untersinken und erlöschen, also das Petroleum nicht anzünden. Die Entzündlichkeit des guten Petroleums in dieser Probe liegt meist noch über 40° C. Ein anderer modus faciendi, welcher ein weit sichereres Resultat giebt und welchem dasselbe Princip zu Grunde liegt, ist folgendes:

In einen porcellanenen Tiegel (Glühtiegel) von circa 7 Ctm. Weite, welcher in einen Ring der Berzeliuslampe gestellt ist und dessen Deckel man zur Hand hält, giebt man eine daumenbreitdicke Schicht des Petroleums und erwärmt mit einer kleinen Weingeistflamme bis auf 35° C. Sobald nach Beseitigung der Flamme die Temperatur auf 32° herabgesunken ist, wirft man ein circa 2,5 Ctm. langes brennendes Holzspänchen (1/3 Zündhölzchen) in das Petroleum. Um vor Täuschung bewahrt zu bleiben, wiederholt man dasselbe Experiment. Fände eine Entzündung statt, so legt man den Deckel auf den Tiegel.

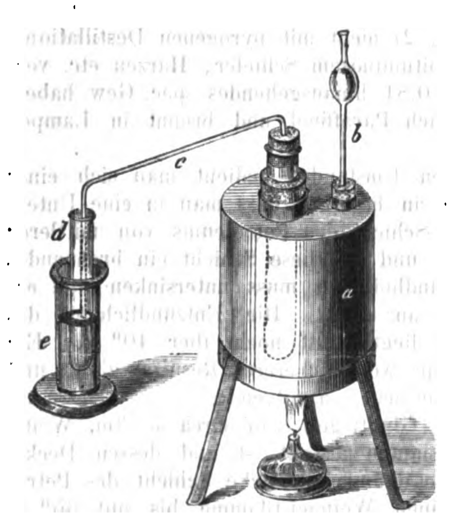
Je nach Construktion einer Lampe, der Zeitlänge des Brennens, der

Grösse der Flamme wird das Petroleum in seinem Reservoir mehr oder weniger warm werden. Enthält das Leuchtpetroleum von dem zwischen 90 und 120° Destillirenden, so wird sich der vorhandene Raum in dem warm gewordenen Reservoir mit leicht entzündlichem Dunste füllen und Gelegenheit zu einer Detonation geben. Diese ist nach der Berechnung möglich, wenn das Brennpetroleum nur 20 Procent des bei 110 bis 120° Destillirenden enthält. Trotzdem dieser Theil einen hohen Kochpunkt hat, so verdunstet er dennoch nicht schwer bei lauer Wärme.

Mit Sicherheit die Güte des Leuchtpetroleums zu prüfen, muss man 100 Th. einer Destillation bei circa 115 bis 120° unterwerfen. Für den in dergleichen Arbeiten nicht Geübten empfiehlt *Hager* folgenden Apparat.

Eine geschlossene Büchse aus Weissblech *a* hat 2 Tubus, einen zum Einsetzen eines Probircylinders von 2,5 Centimeter Durchmesser, den anderen zum Einsetzen eines offnen Glasrohrs *b*, welches oberhalb zu einer Kugel erweitert ist. Der Probircylinder wird bis zu einer Marke mit 100 Th. oder 10 C.-Centim. Leuchtpetroleum gefüllt und in das Blechgefäss soviel einer Lösung von 1 Th. trocknem krystall. Chlorcalcium in 6 Th. Glycerin gegeben, dass es zu einem Drittel damit gefüllt ist. Nachdem der Probircylinder durch das gebogene absteigende Rohr *c* mit einem kleinen, unterhalb graduirten Cylinder *d*, welcher in kaltem Wasser *e* steht, verbunden ist, erhitzt man das Blechgefäss bis sich in dem Rohre *b* die weissen Glycerindämpfe zeigen. Bis zu diesem Punkte ist die Temperatur der Glycerinflüssigkeit auf circa 125° gestiegen, und es destilliren die Bestandtheile des Petroleums über, welche ihren Kochpunkt bis fast 120° haben. Bei einem guten Leuchtpetroleum destillirt kaum ein Tropfen über. Die syrupsdicke Lösung des Chlorcalciums in Glycerin kann in dem gut verstopften Blechgefäss aufbewahrt werden, es muss aber der inneren Bodenfläche des letzteren ein Stück Zinkblech aufgelöthet sein, damit die Löthstellen des Gefässes erhalten bleiben.

Fig. 78.



Eine Verfälschung des Leuchtpetroleums mit Destillaten aus Braunkohlen, Torf, Blätterschiefer, Harz etc. ergiebt sich durch die auffallende Erwärmung bei oder bald nach dem Mischen mit einem gleichen Volum Schwefelsäurehydrat in einem trocknen, nicht zu engen Probircylinder. Die Erwärmung in Folge der Mischung der Säure mit gutem Leuchtpetroleum beträgt höchstens 5° über den Wärmegrad des letzteren, bei

Gegenwart der vorhin genannten Destillate aber 20—50° und mehr. Im ersteren Falle ist sie kaum fühlbar. Hatte man im oben erwähnten Apparat aus dem Leuchtpetroleum ein Destillat gewonnen, so kann man dieses und auch das in dem Cylinder des Blechgefässes zurückgebliebene Petroleum nach dem Erkalten bis zur mittleren Temperatur mit Schwefelsäure prüfen. Statt des einfachen Schwefelsäurehydrats kann man hier auch ein Gemisch aus gleichen Theilen Englischer und rauchender Schwefelsäure anwenden.

Zur Ermittelung der sogenannten Explodirbarkeit eines Petroleums hat man mehrere Apparate construirt, von welchen der *Tagliabue*'sche in Nordamerika und der *Casartelli*'sche in England im Gebrauch ist. Beide Apparate haben viel Aehnlichkeit mit einander und allein nur den Zweck, das für den Handel bestimmte Rohpetroleum auf den Gehalt an gasigen oder leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu prüfen, so wie die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Explodirbarkeit eintritt. Den Käufern dieser Instrumente wird die Gebrauchsanweisung beigegeben, so dass hier die Erwähnung dieser Instrumente genügen dürfte.

2) Behufs Prüfung des Leuchtpetroleums auf einen Gehalt pyrogener Destillationsproducte aus Torf, Braunkohlen, Steinkohlen, Harz etc. ergänzen sich folgende zwei Reactionen, welche entweder direct mit dem Leuchtpetroleum oder mit dem Destillat und dem Destillationsrückstande bei Anwendung des oben unter 1 erwähnten *Hager*'schen Apparats vorgenommen werden. Die erste Reaction ist diejenige mit Schwefelsäure. In einem Reagircylinder mischt man gleiche Volume concentrirter Schwefelsäure und Leuchtpetroleum. Es darf daraus keine fühlbare Erwärmung, weder sofort, noch einige Augenblicke nach der Mischung, eintreten und in der Ruhe müssen sich beide Flüssigkeiten scheiden. Die Petroleumschicht ist dann entweder farblos oder nur äusserst schwach gelblich oder bräunlich gefärbt, wenn das Leuchtpetroleum von fremden Beimischungen frei ist. Im anderen Falle erhitzt sich die Mischung der Säure mit dem Petroleum oder die über der Säure sich sammelnde Petroleumschicht zeigt sich verschieden, und besonders mehr oder weniger gesättigt gefärbt. Die zweite Reaction stützt sich auf den Umstand, dass die meisten pyrogenen Destillationsproducte aus Torf, Braunkohlen, Steinkohlen von Schwefelverbindungen oder auch solchen Substanzen nicht frei sind, welche auf ammoniakalische Silberlösung reducirend wirken. Reines Leuchtpetroleum verhält sich gegen ammoniakalische Silberlösung indifferent. In einen Reagircylinder giebt man circa 6 CC. des Leuchtpetroleums, 2 CC. Aetzammon und einige Tropfen Silbernitratlösung, schüttelt um und erwärmt.

3) Das Leuchtpetroleum ist rein, es brennt aber mit schlecht leuchtender oder ungenügend lebhafter Flamme. Die Ursache dieser Eigenschaft liegt oft in der Aufbewahrung des Petroleums in gläsernen, dem Tages- oder dem Sonnenlichte ausgesetzten Gefässen, oder in einem zu grossen Gehalt von Paraffinölen und einem specifischen Gewicht über 0,81, oder auch in einer Verfälschung mit Harzöl. Letzteres würde man bereits bei der Prüfung sub 2 erkennen.

Benzine, Benzol. Mit dem Namen Benzin bezeichnet man im Allgemeinen die bei 80—120° C. gewonnenen Destillate aus dem Steinkohlentheer, Braunkohlentheer und dem Rohpetroleum. Die Benzine des Handels sind stets Gemische verschiedener flüssiger Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Siedepunkt. Das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Benzin wird häufiger Benzol genannt. Diese Benzine zeigen in ihren physikalischen Eigenschaften eine grosse Verschiedenheit, besonders charakterisiren sie sich durch den Geruch, so dass sie leicht von einander zu unterscheiden sind.

Das Steinkohlenbenzin, ein hauptsächliches Material für die Anilinfabrikation, ist auf dem heutigen Markte eine seltene Waare, indem es von den Anilinfabriken vollständig verbraucht wird. Es ist in dem Destillat aus leichtem Steinkohlentheeröl, welches bei einem Siedepunkte von 80—90° aufgefangen wird, in grösster Menge enthalten. Die Abscheidung des reinen Benzols ($C^{12} H^{6}$) geschieht durch Abkühlung des Destillats bis unter — 5°, bei welcher Temperatur das Benzol erstarrt und von den flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche nicht Benzol sind, befreit wird.

Das gereinigte Benzol oder Steinkohlenbenzin bildet eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende und leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Rosen und Chloroform erinnerndem Geruche und circa 0,85 spec. Gewicht. Es krystallisirt bei 0°, schmilzt bei 5,5°, siedet zwischen 80 und 81° und brennt mit hellleuchtender russender Flamme. Es ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Weingeist, Aether, Chloroform etc. Es löst Schwefel, Jod, Phosphor, Asphalt, schwarzes Pech, Wachs, fette und flüchtige Oele, Kautschuk, Guttapercha, unter den Alkaloiden aber nicht Cinchonin. Durch Einwirkung von Salpetersäuremonohydrat auf Benzol entsteht Nitrobenzol, Mirbanöl (vergl. Bd. I S. 577 und 578).

Man erkennt das Steinkohlenbenzin daran, dass es Hartpech (schwarzes Pech) löst, und aus seiner Nitroverbindung Anilin erzeugt werden kann. Gleiche Volume (2 CC.) der benzolartigen Flüssigkeit und Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. giebt man in ein geräumiges Reagirglas, wärmt gelind an und mässigt eine etwa zu heftig eintretende Reaction durch augenblickliches Eintauchen in kaltes Wasser, unterstützt aber auch, wenn nöthig, die Reaction durch Erwärmen (durch Eintauchen in warmes Wasser). Hat die Mischung eine gelbe Farbe angenommen, so verdünnt man sie mit Wasser, schüttelt sie mit Aether aus, vermischt die decanthirte Aetherlösung mit Weingeist und Salzsäure, giebt einige Raspelspäne Zinn dazu und stellt an einen lauwarmen Ort bei Seite (um das gebildete, vom Aether aufgenommene Nitrobenzol in Anilin überzuführen). Die vom Zinnreste abgegossene Flüssigkeit wird mit einem geringen Ueberschuss Aetzkali versetzt, dann wieder mit Aether ausgeschüttelt, diese Aetherlösung in einem flachen Porcellanschälchen abgedunstet und endlich mit einer Chlorkalklösung betropft. Eine purpurviolette Färbung, welche erfolgt, zeigt die Anwesenheit von Anilin resp. Benzol an (*A. W. Hofmann*).

Das Destillat (Naphta) aus dem leichten Steinkohlentheeröl, welches

zwischen 65—80° aufgefangen wird, enthält kein oder unbedeutende Mengen Benzol und hat einen lauchartigen Geruch. Es kommt auch unter dem Namen Benzin in den Handel. Dieses Benzin und die anderen Benzine, wie das Petroleumbenzin geben die oben vom Steinkohlenbenzin angegebenen Reactionen kaum oder nicht. Sie werden als *Brönner*'sches Fleckwasser verwendet.

Torf, Braunkohlen, Blätterschiefer und ähnliche Rohmaterialien. Prüfung derselben auf ihren chemisch-technischen Werth, beziehendlich der Darstellung von Paraffin, Solaröl u. dgl. (Nach *Schaedler*). Die Untersuchung dieser mannigfaltigen Materialien ist eine gleiche und beschränkt sich eigentlich nur auf eine im kleinen Maassstabe ausgeführte, geschickt geleitete Nachahmung der fabrikmässigen Methoden. Sie zerfällt in die Darstellung des Theeres und die Verarbeitung des Theeres auf die technischen Producte.

Nach Feststellung des spec. Gew. (mittelst eines Piknometer's) und des Feuchtigkeitsgehaltes nach den bekannten Methoden werden 1 bis 2 Kilogrm. der Materialien in guss- oder schmiedeeisernen Retorten (Horizontalretorten) oder, in Ermangelung dieser, in grossen eisernen Quecksilberflaschen der trocknen Destillation unterworfen.

Die Substanzen dürfen nur in erbsen- bis haselnussgrossen Stücken angewendet werden, weil bei ungleicher Grösse Unregelmässigkeiten in der Destillation eintreten, welche die Ausbeute an Paraffin etc. vermindern und die Gasmenge vermehren.

Eine allmählig oder schnell vermehrte Hitze bei der Destillation ist von wesentlichem Einfluss auf die Art der Destillationsproducte. Wie *H. Vohl* berichtet, ergab Zwickauer Glanzkohle in einer Retorte erhitzt bei langsam bis zur Rothgluth vermehrtem Feuer in Procenten 60 Kohks, 10,7 Wasser, 12 Theer, 17,1 Gas und Verlust. Der Theer bestand aus Photogen, Solaröl, Schmieröl, Paraffin, Kreosot. Dieselbe Kohle ergab in eine glühende Retorte eingetragen in Procenten 50 Kohks, 7,7 Wasser, 10 Theer, 32,1 Gas und Verlust. In diesem Theer war das Photogen durch Benzol und Toluol, das Paraphin durch Naphtalin und Paranaphtalin ersetzt. Kreosot war verhältnissmässig mehr vorhanden.

An die Retorte schliesst sich ein schräg geneigtes, an der einen Seite stumpfwinklig gebogenes, nicht zu enges eisernes Rohr, welches wieder mit 5—6 Woulf'schen Flaschen in Verbindung steht, die gleichfalls unter einander durch weite, nicht zu lange Glasröhren vereinigt sind, damit die Destillationsproducte schnell entweichen können und nicht etwa die eine oder andere Röhre verstopft wird. Bei dieser Anzahl von Woulf'schen Flaschen ist es nur nöthig, die erstere Flasche zu kühlen; die Temperatur vermindert sich natürlich in den übrigen Flaschen, so dass keine Verluste eintreten können.

In die erste und zweite Flasche wird eine bestimmte Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 7) gebracht um den abdestillirenden Theer consistenter zu machen und das entweichende Ammon zu binden. Die zugesetzte Menge verdünnter Schwefelsäure muss bei der Wägung des

Theerwassers in Abrechnung gebracht werden. Die übrigen Destillationsproducte sammeln sich in den folgenden Flaschen; die letzte Flasche wird noch mit loser Baumwolle gefüllt, weil die entweichenden Gase die schweren Kohlenwasserstoffe, Paraffin etc. mit fortreissen und die letzteren sich als schmierige gelbe Massen daran absetzen.

Die Erwärmung der Materialien geschieht allmählig und steigert sich zuletzt bis zur Rothgluth. Hat die Feuchtigkeitsbestimmung einen bedeutend geringeren Wassergehalt als circa 25% ergeben, so ist es angezeigt, einen solchen durch Zusatz von etwas Wasser zu erzielen; die Destillation geht leichter von statten, weil die Kohlenwasserstoffe schneller durch die Wassergase mit fortgeführt werden.

Anfänglich geht nur Wasser mit wenigen Oeltropfen über, später destilliren die braunen theerartigen Producte, welche sich in der ersten und zweiten Flasche ablagern, und endlich Paraffin, welches in fast allen Flaschen vertheilt ist. Die zuletzt auftretenden weissen Dämpfe zeigen den Endpunkt der Destillation an. Die Destillation währt circa 2½ bis 3 Stunden und sollten vor dieser Zeit schon die weissen Dämpfe auftreten, so ist das ein Zeichen, dass die Erhitzung eine zu schnelle war.

Nach Vollendung der Destillation wird die Kohksmenge, resp. der Kohlenrückstand gewogen. Der Inhalt der Woulf'schen Flaschen wird zusammengebracht, und die Flaschen mit Aether oder Petroleumäther ausgespült, ebenso auch die Baumwolle in der letzten Flasche, und in einem Becherglase absetzen gelassen.

Sollte der Theer sich nicht leicht an der Oberfläche absetzen, so fügt man calcinirtes Glaubersalz zu, um das spec. Gewicht des Theerwassers zu vermehren und erwärmt auf ungefähr 50—60° C. Die untere Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers abgehoben und die obere noch einige Male mit Wasser gewaschen und in einer tarirten Porzellanschale gewogen, nachdem man die letzten Mengen des Theeres mittelst Aether aus dem Becherglase und die letzten Wassermengen des Theeres durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt hat.

Nach dieser Operation wird das spec. Gewicht des Theeres im Piknometer bestimmt und darauf die Theermenge in einer Porzellanretorte mit Thermometer (360° C.) einer ferneren Destillation unterworfen.

Das Erwärmen muss anfänglich sehr langsam geschehen, um ein Aufschäumen des Theeres zu verhindern. Die eigentliche Destillation beginnt bei 100°, wobei aber hauptsächlich nur Wasser übergeht.

Die Destillation wird fractionirt und die Producte, welche zwischen 130—200° sieden, als Photogen (leichtes), die von 200—300° siedenden als Solaröl (schweres Photogen) und die zwischen 300 und 350° übergehenden als Paraffin und Schmieröl aufgefangen.

Die einzelnen Destillationsproducte werden abwechselnd mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen um die mit übergegangenen Körper von basischen oder sauren Eigenschaften zu entfernen. Die ölartig abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe werden mittelst einer Pipette von der wässerigen Schicht getrennt und gewogen.

Das letzte Destillat, welches Paraffin und Schmieröl enthält und bei

300—350° übergeht, wird nach der Reinigung mit Natronlauge und Schwefelsäure in eine Kältemischung von —3° C. (5 Th. Salmiak, 5 Th. salpetersaures Kali und 16 Th. Wasser) gebracht. Das Paraffin krystallisirt heraus, das Schmieröl wird so viel als möglich abgegossen und das krystallisirte Paraffin zwischen Fliesspapier gepresst. Die im Fliesspapier haftende Fettmasse wird mit Aether ausgezogen und nach der Verdunstung des Aethers zum Maschinenschmieröl gerechnet.

Von jedem der abgeschiedenen Producte wird noch das spec. Gew. bestimmt; der ungefähre Siedepunkt ergiebt sich aus der Destillation. Der Rückstand in der Retorte ist Asphalt, oder wenn die Temperatur höher als 360° gestiegen ist, sogenannter Theerkohks. Ebenso wie die chemische Zusammensetzung und das spec. Gew. der einzelnen verwendeten Materialien eine verschiedene ist (siehe Bd. II, S. 18 über die Brennmaterialien), so sind auch die spec. Gewichte der erhaltenen Producte verschieden und schwanken

bei Photogen . . . (Siedepunkt 130°—200° C.) von 0,730—0,820.
„ Solaröl . . . „ 200°—300° C.) „ 0,800—0,920.
„ Maschinenschmieröl (Siedepunkt über 300°) „ 0,860—0,930.
„ Paraffin . (Schmelzpunkt zwischen 35—65° C.) „ 0,870—0,875.

Das erhaltene Theerwasser, welches durch die vorgelegte verdünnte Schwefelsäure schon sauer reagirt, wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Natronkalk in einem kleinen Kolben der Destillation unterworfen; das entweichende Ammon wird in Normalschwefelsäure geleitet und der Ueberschuss mit Normalnatronlauge zurücktitrirt. Die verbrauchten CC. Säure ergeben die Ammonmenge. Die beim Waschen der verschiedenen fractionirten Destillate erhaltene Natronlauge wird mit der gleichfalls verbrauchten Schwefelsäure vermischt und noch etwas übersäuert, damit die Carbolsäure und ähnliche Producte sich als ölartige Körper abscheiden können.

Die Gasmenge, welche bei der Bestimmung von Photogen, Paraffin etc. unberücksichtigt gelassen werden kann, beträgt pro Kilogramm 0,12 bis 0,24 C.-Meter. Natürlich können die während der ganzen Operation erhaltenen Zahlen nur als Anhalt dienen, da die Ausbeute bei der Gewinnung der Producte im Grossen, wo ausserdem die Destillation mittelst überhitzter Wasserdämpfe geschieht, eine ergiebigere ist.

100 Thl. Rohmaterialien liefern nach ihrer Güte:

	Torf	Braunkohlen	Bituminöser Schiefer
Spec. Gew.	1,100—1,250,	1,200—1,850,	1,300—1,600
Kohks	30—40 Proc.	25—60 Proc.	50—65 Proc.
Theer	4—8 „	2—10 „	4—8 „
Theerwasser	30—45 „	20—40 „	20—30 „
Gase	5—15 „	5—25 „	3—15 „

100 Theile Theer (spec. Gewicht von 0,850—1,06) liefern:

Photogen	8—20 Proc.	Asphalt	14—20 Proc.
Solaröl	13—40 „	Gase	5—12 „
Paraffin	1,5—12 „	Wasser etc.	

Theer. Holztheer, Torftheer, Braunkohlentheer, Schiefertheer, Steinkohlentheer.

Holztheer ist an Consistenz, Farbe und Geruch je nach seiner Abstammung verschieden. Der Theer der Nadelhölzer hat gewöhnlich Honig- oder Syrupconsistenz, ist dunkelbraun bis schwarzbraun, glänzend, in dünner Schicht durchscheinend, klebrig, von eigenthümlichem, harzähnlichem, empyreumatischem Geruch, bitterem, brennendem Geschmack. Der Theer der Laubhölzer ist nicht klebrig, von eigenthümlichem empyreumatischem, nicht aber harzähnlichem Geruch. Birkentheer (*Oleum Rusci*) ist dünnflüssig, öläbnlich, schwarz oder bläulich grauschwarz und flüchtiger als andere Theere. Er ist auch leichter als Wasser, während die anderen Theere schwerer als Wasser sind. Geruch, Consistenz und Farbe eines und desselben Theeres kann sehr verschieden sein je nach der Art der Gewinnung. Theer aus der Meilerverkohlung hat einen geringeren Geruch als der bei der Holzgasbereitung gewonnene. Das specifische Gewicht der Theere ist sehr verschieden. Theer aus der Meilerverkohlung hat ein spec. Gewicht von 1,050—1,100. Theer aus den Holzgasanstalten ein spec. Gew. von 1,100 — 1,190. Als Bestandtheile des Holztheeres werden mehrere Kohlenwasserstoffe und andere Substanzen als Producte der trocknen Destillation angegeben, wie z. B. Toluol, Xylol, Cumol, Eupion, Kapnamor, Picamar, Cresol, Phlorol, Retinol, Kreosot, Paraffin, Pittakal, Pyroxanthin, Essigsäure, Pyrogallussäure, Holzgeist, kleine Mengen Ammon. Der Holztheer ist meist von saurer Reaction.

Torftheer ist eine mehr oder weniger dickflüssige, schwarzbraune Substanz, gewöhnlich specifisch leichter als Wasser (0,890—0,980 spec. Gew.). Ausser den Bestandtheilen des Holztheeres enthält er einen leichtflüchtigen, dem Benzol ähnlichen Kohlenwasserstoff (von *Vohl* Turfol genannt), Carbolsäure, Valeriansäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Propionsäure, Aethylamin, Anilin, Ammon etc., besonders aber Paraffin. Die Reaction ist meist alkalisch.

Braunkohlentheer ist dickflüssig, von der Farbe der Braunkohle, aus welcher er bereitet wurde, dunkelt jedoch sehr nach. Meist ist er leichter als Wasser. Das spec. Gewicht variirt zwischen 0,88 und 0,98, in einigen Fällen steigt es bis 1,08. Er enthält die Substanzen des Holz- und Torftheers, besonders aber Paraffin und die Kohlenwasserstoffe, welche durch Destillation abgesondert als Photogen, Solaröl in den Handel kommen.

Schiefertheer steht dem Braunkohlentheer sehr nahe und ist ein hauptsächliches Material für die Fabrikation von Benzin, Photogen, Paraffin.

Steinkohlentheer bildet eine honigdicke, ölähnliche, eigenthümlich empyreumatisch riechende Flüssigkeit, dessen specifisches Gewicht zwischen 1,150 — 1,220 variirt. Je specifisch leichter er ist, um so reicher ist er an flüssigen, leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen. Seine Reaction ist eine alkalische. Seine hauptsächlichen Bestandtheile sind die Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Cumol, Cymol, Anthracen, Naphtalin;

die Basen, wie Ammon, Anilin, Chinolin, Picolin, Toluidin, Coridin; die Säuren, wie Carbolsäure (Phenol), Cresylsäure (Cresol), Phlorylsäure (Phlorol), Rosolsäure; endlich asphaltartiges Pech. Sieht man von den Substanzen ab, welche nur unter 1 Proc. im Steinkohlentheer vertreten sind, so ergeben sich ungefähr folgende quantitative Verhältnisse der Hauptbestandtheile in Procenten: Benzol 2, benzinähnliche Kohlenwasserstoffe (Naphta) 20, Naphtalin 20, Anthracen 1, Carbolsäure 10, Pech 30. Es geben 100 Th. Theer ungefähr 1,5 Th. reines Benzol, 2,5 Rohanilin. 100 Th. Steinkohlen geben 3 bis 3,5 Th. Theer aus. Paraffin ist in dem Steinkohlentheer nicht oder nur in kleinen Bruchtheilen enthalten.

Durch Destillation des Steinkohlentheers sammelt man bei einer Temperatur von 50—190° das leichte Theeröl als ein farbloses Fluidum von 0,780—0,830 spec. Gew., über 200° das schwere Theeröl.

Das leichte Theeröl wird, nachdem durch Abkühlung bis auf mehr denn — 10° die Abscheidung des Naphtalins bewirkt ist, erst mit circa 5 Proc. concentrirter Schwefelsäure (behufs Beseitigung der basischen Bestandtheile), dann mit circa 2 Proc. Natronlauge von 1,3 spec. Gew. (behufs Beseitigung der Säuren) behandelt. Aus dem schweren Theeröl scheidet man hauptsächlich die Carbolsäure, aus dem pechartigen Destillationsrückstande das Anthracen.

Das schwere Theeröl wird ähnlich wie das leichte behandelt, zuerst mit concentrirter Schwefelsäure, hierauf mit Natronlauge, (zur Abstumpfung der überschüssigen Schwefelsäure), dann durch Destillation über ein Gemenge aus Eisenvitriol und Aetzkalk von den geschwefelten Verbindungen befreit, endlich einer fractionirten Destillation unterworfen und zunächst das Kreosotöl oder Steinkohlentheerkreosot (Carbolsäure, Cresylsäure etc.) gesammelt.

Lunge erhielt aus 1000 Kilogrm. Steinkohlentheer:

50-procentiges Benzol	13	Liter
Benzin (Naphta)	27,8	„
Kreosotöl (Steinkohlentheerkreosot) .	374	„
Ammoniakwasser	13,5	„
Pech (künstlicher, deutscher Asphalt)	587,5	Kilogrm.

P Die Destillationsproducte aus dem Steinkohlentheer variiren quantitativ und qualitativ je nach dem Grade der Erhitzung und der Construction der Destillationsapparate. Die Dämpfe der Destillationsproducte von hohem Kochpunkte sind sehr schwer, es muss daher die Distanz zwischen dem siedenden Theere und dem nach dem Recipienten führenden Dampfabzugsrohre möglichst klein sein. In allen Fällen muss die Retortenform in Anwendung kommen. *A. Behrens* giebt über diesen Gegenstand in *Erdmann*'s Journal f. pract. Chemie 1872 beachtungswerthe Notizen. *Behrens* fand, dass in dem *Pauwels*'schen Kohksofen die Steinkohle beim Vergasen einen an flüssigen Kohlenwasserstoffen reicheren und zugleich specifisch leichteren Theer lieferte, als wenn dieselbe Kohle in Retorten vergast wurde, in welchem Falle Naphtalin, die festen Theile (Pech) und auch Benzol und Toluol sich verhältnissmässig in grösserer Menge bildeten. Auch an den in Alkalien löslichen Körpern war der

in dem *Pauwels*'schen Kohksofen gewonnene Theer reicher, sehr arm dagegen an Carbolsäure. Als Beweis diente der Versuch, die schwereren Theeröle auf die Sohle eines bis zu einer Temperatur zwischen Roth- und Weissgluth erhitzten gemauerten Ofens giessen zu lassen, wobei sich Leuchtgas, Naphtalin, leichte Kohlenwasserstoffe und Graphit bildeten und zwar in den leichteren Oelen enthaltend circa 2% der verwendeten schweren Oele an Benzol und Toluol, sehr wenig Xylol und nur Spuren von Cumol und Cylol, aus welchem Gemisch das reine Benzol viel leichter zu gewinnen war, als aus den schweren Theerölen.

Bei der Destillation des Theers in retortenartigen Cylindern werden gewöhnlich folgende Producte gesammelt: *a*) ammonhaltiges Wasser neben leichten Oelen von circa 0,920 spec. Gew. — *b*) leichte Oele (Mittelöle von circa 0,980 spec. Gew.; ein Gemisch von Destillaten von 0,920 bis 1,020 spec. Gew., welches Cumol, Cymol, Naphtalin und etwa 20 bis 25% in Alkalien lösliche Oele, darunter Carbolsäure, enthält. Durch Behandeln mit einer zur Sättigung sämmtlicher Säuren ungenügenden Menge verdünnter Natronlauge wird die Carbolsäure abgeschieden. — *c*) Schwere Oele, sogenannte Kreosotöle, specifisch schwerer als Wasser, von 1,06 spec. Gew. Hierauf sammelt man anthracenhaltige Oele. — *d*) Im Rückstand bleibt das je nach der angewendeten Temperatur mehr oder weniger feste Pech, sogenanntes Steinkohlentheerpech.

Ueber die Anwendbarkeit der fractionirten Destillation zur Scheidung der homologen Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen Siedepunkten bemerkt *Behrens*, dass es nur bei Anwendung von auf einer gewissen Temperatur zu haltenden sog. Rückflusskühlern möglich wird, jene Kohlenwasserstoffe durch mehrfache Rectification zu scheiden, weil ein Gemisch von sich gegenseitig lösenden Flüssigkeiten erst bei einer Temperatur circa in der Mitte der Siedepunkte seiner Bestandtheile zu kochen beginnt und dann auch wieder ein Gemisch, allerdings meist in verschiedenen Verhältnissen, destillirt. Ferner destillire der Körper mit dem niedrigsten Siedepunkte auch bei der denselben weit übersteigenden Siedetemperatur des Gemisches nicht vollständig über.

Die leichten Oele oder Mittelöle liefern durch Rectification nach Abscheidung der in Alkalien löslichen Stoffe das sog. Benzin des Handels zu Fleckenreinigung (mindestens zu 90% bei 120—150° siedend), ferner Benzin zur Auflösung des Kautchuks und die in England als Leuchtmaterial benutzte Brennnaphta.

Die Kreosotöle werden meistens vom Naphtalin befreit und dann zum Kreosotiren des Holzes verwendet, wobei ein Gehalt von Ammon in dem oft zugleich verwendeten Theer vermieden werden muss. Sie enthalten etwa 15% in Alkalien lösliche Stoffe.

Vohl fand, dass bei der Destillation der Steinkohle die sich bildenden Kohlenwasserstoffe um so ärmer an Wasserstoff sind, je höher die Temperatur gesteigert wird. Als er z. B. Zwickauer Glanzkohle in einer Retorte bei langsam vermehrter Feuerung bis zur Rothgluth erhitzte, erhielt er 60 Proc. Kohks, 10,7 Proc. Wasser, 12 Proc. Theer, 17,1 Proc. Gas und Verlust. Der Theer enthielt Photogen, Solaröl, Schmieröl,

Paraffin, Carbolsäure. Als *Vohl* dieselbe Kohle in eine bereits glühende Retorte eintrug und die Destillation schnell zu Ende führte, erhielt er 50 Proc. Kohks, 7,7 Proc. Wasser, 10 Proc. Theer, 32,1 Proc. Gas und Verlust. Dieser Theer enthielt aber (in Stelle von Photogen) Benzol, Toluol und (in Stelle des Paraffins) Naphtalin und Paranaphtalin. Carbolsäure war in grösserer Menge vertreten.

Bei unzureichender Erhitzung während der Destillation der mineralischen Kohle finden sich Essigsäure, Buttersäure und ähnliche Säuren in vorwiegender Menge neben Carbolsäure, welche aber bei einer Destillation in hoher Temperatur prävalirt. Stickstoffhaltige Substanzen liefern bekanntlich in der Destillation bei niederer Temperatur Pyrrolbasen sowie Picolin, Lutidin etc., dagegen in höherer Temperatur Anilin, Aethylamin, Propylamin, Amylamin etc.

Perubalsam, Peruvianischer oder **Indischer Balsam**, (*Balsamum Peruvianum*) kommt aus Südamerika. Er bildet eine schwarzbraune, in dünneren Schichten mit purpurrothbrauner Farbe durchscheinende, syrupdicke, scheinbar fettige, stets klebrig bleibende und an der Luft nicht eintrocknende Flüssigkeit von saurer Reaction, angenehmem, an Vanille und Benzoë erinnerndem Geruch, etwas bitterem, anhaltend brennendem Geschmack und von 1,14—1,16 spec. Gew. Ein flüchtiges Oel, welches durch Destillation abgeschieden werden könnte, enthält er nicht. — Er ist in 6 Th. 90proc. Weingeist vollständig, aber etwas trübe löslich, mit Amylalkohol, Chloroform, weingeisthaltigem Aether und mit absolutem Weingeist in jedem Verhältniss klar mischbar. — Benzin, Petroläther, Aether lösen das gelbliche oder farblose Balsamöl, Cinnameïn, von welchem der Perubalsam 45—50 Proc. enthält. — Schwefelkohlenstoff löst den Balsam zum grössten Theil bis auf einen braunen Harzrückstand. Diese Lösung ist von gelber Farbe und klar. — Flüchtige und fette Oele werden vom Perubalsam nicht oder nur unbedeutend gelöst; 100 Theile Balsam lösen nur 15 Th. Ricinusöl, bis zu 25 Th. Copaivabalsam.

Die Verfälschungen des Perubalsams sind mannigfaltig und so häufig, dass eine echte Waare heute zu den Seltenheiten gehört. Bekannte Verfälschungsmittel sind Weingeist, weingeistige Benzoëlösung, Oele, Copaivabalsam, Canadabalsam, Asphalt. Die Prüfung auf Echtheit besteht in folgenden Operationen:

1) Prüfung des spec. Gew. 1 bis 2 Tropfen in eine Lösung, aus 25 Th. ausgetrocknetem Kochsalz in 115 Th. kaltem Wasser bereitet, oder von circa 1,136 spec. Gew. fallen gelassen, müssen untersinken.

2) Ein Weingeistgehalt kann durch Destillation aus dem Wasserbade gesammelt werden.

3) In einen Probircylinder giebt man circa 2,5 CC. des Perubalsams und circa 7 CC. Petroläther, verschliesst den Cylinder mit dem Finger und schüttelt plötzlich kräftig durcheinander, giesst dann aber den Petroläther alsbald ab. Hier beobachtet man bei einem echten Balsam, dass die innere Wandung des Glascylinders ungleichmässig von einer braunen schwerflüssigen Masse bedeckt ist, welche auch nach dem Abgiessen des

Petroläthers noch 1—2 Minuten in dieser Situation verharrt, ehe sie herabfliesst und sich sammelt. Ist diese Masse dünnflüssig und sammelt sie sich wohl gar nach dem Umschütteln alsbald am Grunde der Petrolätherschicht, so ist der Balsam verfälscht. Andererseits ist der decanthirte Petroläther bei reinem Balsam völlig klar, beinahe farblos oder blassgelblich. Ist er aber trübe oder bräunlich, oder braun gefärbt, so liegt eine Verfälschung vor (*Hager*).

4) Gleiche Volume Perubalsam und concentrirte Schwefelsäure durchmischt und bei Seite gestellt, ergeben eine starre Mischung. Ist diese sehr weich und schmierig oder flüssig, so liegt eine Verfälschung vor. Nach dem Kneten unter Wasser bildet die kalte Mischung bei echtem Balsam eine härtliche oder weich bröcklige Substanz, welche beim Kneten den Fingern nicht anhängt. Bei Gegenwart von Ricinusöl, Copaivabalsam würde die Masse schmierig und klebrig, nicht bröcklig sein (*Ulex*). Es giebt übrigens einige Verfälschungen des Perubalsams, welche durch die vorstehende Probe nicht angedeutet werden.

5) Der Zimmtsäuregehalt soll so weit gehen, dass die Säure in 10 Gm. des Balsams durch 0,7 Gm. krystall. Natroncarbonat nicht vollständig neutralisirt wird.

Von *R. Hennig* sind folgende Notizen für die Prüfung des Perubalsams auf Echtheit gegeben worden: Schüttet man Perubalsam mit dem vierfachen Volumen reinem Benzin, so wird von letzterem allein das Cinnamëin gelöst.

Dieses ertheilt dem Benzin eine gelbliche Farbe. Eine braune Farbe würde auf Asphalt oder dergl. schliessen lassen.

Lässt man auf einem Uhrgläschen den Benzinauszug verdunsten, so bleiben gelbliche Tröpfchen von öliger Consistenz (Cinnamëin) zurück. Schon durch den Geruch kann man jetzt einen Zusatz von Copaivabalsam entdecken. Setzt man zu dem Cinnamëin einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich rein kirschroth, enthält es dagegen auch nur eine ganz geringe Menge irgend eines Harzes, Copaivabalsam etc., so färbt es sich gelbbraun. Nach einiger Zeit unterscheidet man violette Streifen auf braunem Grunde.

Reines Cinnamëin giebt mit Schwefelsäure eine gleichförmige Masse, bei Gegenwart von Copaivabalsam bildet sich eine bläuliche Haut.

Setzt man zu 3,0 Gm. des fraglichen Balsams in einer kleinen Reibschale unter beständigem Umrühren 5,0 Grm. rauchende Salpetersäure, so erhält man nach Beendigung der Reaction ein braunes schmieriges Gemisch. Dieses übergiesst man mit 30,0 Gm. destillirten Wassers und reibt mit dem Pistill gut durcheinander.

War der Balsam rein, so bildet das Wasser mit der Balsammasse ein trübes, gelbes, emulsives Gemisch, in welchem kleine braune Klümpchen von schmieriger Consistenz herumschwimmen, die sich erst nach längerer Zeit zu grösseren vereinigen. Ein mit Ricinusöl verfälschter Balsam lässt das Wasser durchaus klar. Die Balsammasse bildet grosse zusammenhängende Klumpen, deren Consistenz, je nach Quantität des Ricinusöls, weicher oder fester, salbenartiger ist.

Durch die bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehende salpetrige Säure wird die Ricinelaïnsäure des Ricinusöls in Ricinelaïdinsäure verwandelt und bewirkt so durch Erstarren das Zusammenkleben der Masse, wodurch dieselbe natürlich auch verhindert wird, sich mit dem Wasser zu emulgiren.

H. Schweikert, Apotheker in Dingelstädt, constatirte eine Verfälschung des Perubalsams mit flüssigem Styrax (*Styrax liquidus*). Es ist wahrscheinlich diejenige Verfälschung, welche in Bremen von einer gewissen Firma im Grossen geschieht. Die Wichtigkeit des Gegenstandes wird die Mittheilung des Verfahrens der Untersuchung hier an dieser Stelle rechtfertigen. *Schweikert* berichtet:

Zur Nachweisung des Weingeists destillirte ich nach Vorschrift *Hager*'s (siehe oben S. 571 unter 2 und 3) 20 Gm. des Balsams mit Kochsalzlösung bis etwa 5 Gm. übergegangen waren. Dabei zeigten sich widersprechend der Beschreibung des ächten Balsams, welcher bei Destillation mit Wasser kein ätherisches Oel geben soll, deutliche Tröpfchen eines ätherischen Oeles auf dem Destillat. Geruch und Geschmack des Destillates wichen dabei vom Perubalsam kaum merklich ab, doch erinnerte der Geruch stark an Styrax liquidus. Mit Jod-Jodkaliumlösung und Aetzkali geprüft, setzte sich nach längerer Zeit nur eine sehr geringe Menge eines gelben Niederschlags von Jodoform ab, so dass der Weingeistgehalt nur sehr unbedeutend war. Der oben erwähnte, stark an Styrax erinnernde Geruch des Destillates lenkte meine Aufmerksamkeit auf eine Verfälschung mit diesem. Zur Sicherheit des Nachweises löste ich ca. 30 Gm. *Styrax liquidus* bei gelinder Wärme in dem 4—5fachen Gewicht Weingeist und filtrirte die Lösung. Hierbei gingen mit der weingeistigen Lösung deutliche Oeltropfen durch das Filter, die beim völligen Erkalten der Lösung zu sternförmigen Krystallen, ähnlich den im Opodeldok sich ausscheidenden, erstarrten, und wohl aus Styracin bestanden, welches in der Kälte in Weingeist nur wenig löslich ist. Ich liess daher die Lösung in der Kälte über Nacht stehen und filtrirte von Neuem. Jetzt erhielt ich eine völlig klare Lösung, die ich im Wasserbade bis zur völligen Verjagung des Weingeistes abdampfte. Der Rückstand stellte nach dem Erkalten eine hellbraune durchsichtige klare Masse von der Consistenz des Styrax liquidus dar, welche sich in Weingeist in jedem Verhältniss löste. Mit Weingeist bis zur Consistenz des Perubalsams gemischt, erhielt ich eine vom Perubalsam nur durch eine etwas hellere Farbe unterscheidbare syrupähnliche Flüssigkeit, die auch im Geruch nur wenig abwich. Gegen conc. Schwefelsäure verhielt sie sich ganz wie Perubalsam, ja sie gab ein fast noch spröderes Harz. Mit Petroläther jedoch gab sie einerseits eine trübe Lösung, die bald eine balsamartige Flüssigkeit absetzte, andererseits floss auch der Rückstand sofort wieder zusammen und folgte beim Ausgiessen des Petroläthers nach. Das spec. Gew. dieses Styraxbalsams war 1,087—1,09, ermittelt durch Herstellung einer Kochsalzlösung, in welcher ein Tropfen desselben frei schwebte, und Bestimmung des spec. Gew. dieser Lösung. Da der ächte Balsam ein spec. Gew. von 1,15—1,16 hat, so berechnet sich der Gehalt an Styrax im fraglichen

Balsam auf ca. 50—55 pCt. Es erhellt hieraus, ein wie ausgezeichnetes Verfälschungsmittel der Styrax abgiebt, und wie namentlich die *Ulex*'sche Probe mit Schwefelsäure nichts weniger als ein zuverlässiges Erkennungsmittel der Aechtheit des Balsams ist, wie vielmehr als bestes Prüfungsmittel der Petroläther anzusehen ist.

Copaivabalsam (*Balsamum Copaivae*) bildet eine durchsichtige, gelbliche oder bräunlich-gelbliche, wie fettes Oel fliessende, schwach bitter, gewürzhaft, hintennach scharf und eigenthümlich schmeckende und eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche aus 20—50 Proc. Harz und 50—70 Proc. flüchtigem Oele besteht und sich mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin, Amylalkohol, absolutem Weingeist in allen Verhältnissen mischen lässt. Das spec. Gew. ist 0,90—0,98, ein alter harzreicher Balsam ist oft schwerer als Wasser.

Verfälscht wird der Copaivabalsam mit fetten Oelen, Terpenthinöl, Venetianischem Terpenthin, Sassafrasöl, Gurjunbalsam.

Eine praecursorische Prüfung ist: auf ein Stück nicht zu feinen Filtrirpapiers circa 3 Tropfen Balsam zu geben und über einer kleinen Weingeistflamme so zu halten, dass das Papier nur schwach erwärmt wird und aus dem Balsam keine sichtbaren Dämpfe aufsteigen. Zuerst verdampft Terpenthinöl, dessen Geruch von dem des Balsams leicht zu unterscheiden ist. Man legt nun das Stück Papier auf den Ring einer *Berzelius*'schen Lampe und lässt die Wärme der Weingeistflamme in so weit aufsteigen, dass der Balsam schwach dampft. Nach Verflüchtigung des Terpenthinöls verdampft das flüchtige Oel des Balsams und dann tritt bei Gegenwart eines f e t t e n O e l s der eigenthümliche, unangenehme, aber unverkennbare Akroleïngeruch (der Geruch des ausglimmenden Dochtes einer Oellampe oder eines Talglichtes) auf. 2—3 Proc. fettes Oel im Balsam lassen sich auf diese Weise selbst bei stumpfen Geruchsnerven leicht und sicher erkennen. Der Geruch von Kanadischem Terpenthinöl ist allerdings weniger hervorstechend. Den Gehalt an fettem Oele auf andere Weise darzuthun, giebt man 3—4 Tropfen Balsam in ein Porcellanschälchen, legt dasselbe auf den Kochapparat oder auf den kleinen Glühring der Berzeliuslampe und erwärmt es im weiten Abstande von der Flamme, so dass die Verdampfung nur langsam vor sich geht. Reiner Balsam giebt einen harten Harzrückstand, bei Gegenwart von fettem Oel bleibt aber der Rückstand selbst dann noch nach dem Erkalten klebrig oder schmierig, wenn man ihn bis zum Braunwerden erhitzt.

Eine specielle empirische Probe auf eine Verfälschung mit Terpenthinöl und Terpenthin ist (nach *Hager*), in einem kleinen porcellanenen Abdampfschälchen 5—6 Tropfen Wasser und circa 5—7 CC. des Balsams zu giessen und dann soviel präparirte Bleiglätte damit zu mischen, dass eine dicke, kaum fliessende Masse entsteht. Aus dieser Masse entwickelt sich (bei 20—25 ^{0} C. Temperatur) vorwiegend der specifische Terpenthinölgeruch, selbst wenn der Balsam noch unter 10 Proc. Venedischen Terpenthin enthält. Personen, welche über sehr gute Geruchswerkzeuge verfügen, dürften noch bei 5 Proc. Terpenthingehalt

den Terpenthinölgeruch erkennen. Auch eine annähernd quantitative Bestimmung ist, wie es scheint, möglich. Man giebt in ein Porcellanschälchen 5,0 Gm. Balsam, 8—10 Tropfen Wasser und 15 Gm. Bleiglätte, mischt und erwärmt unter Umrühren im Sandbade circa 1/4 Stunde und überlässt dann das Gemisch mehrere Stunden der Wasserbadwärme. Die nach dem Erkalten harte Masse wird zerrieben und mit Benzin ausgekocht, der Auszug im Sandbade eingedampft und der trockne Rückstand mit 90proc. Weingeist übergossen und mehrere Stunden bei 30° macerirt. Der filtrirte Weingeistauszug eingedampft hinterlässt bei unverfälschtem Balsam ungefähr 0,2—0,3 Gm. eines trocknen harzartigen Rückstandes, welcher mit verdünnter Kalilauge erwärmt nach dem Erkalten ein Filtrat giebt, welches mit Schwefelammonium geprüft sich entweder frei von Blei zeigt oder sich wegen einer Spur Bleigehalt um ein geringes dunkler färbt. Bei Gegenwart von Terpenthin enthält der weingeistige Verdampfungsrückstand circa 3/4 des dem Balsam zugemischten Terpenthinharzes, und dieser mit verdünnter Kalilauge behandelte Rückstand giebt ein alkalisches Filtrat, in welchem Schwefelammonium einen bedeutenden braunschwarzen Niederschlag erzeugt. Es ist also die Terpenthinharzbleiverbindung in Benzin und in Weingeist löslich, nicht aber die entsprechende Verbindung aus dem Copaivaharze.

Eine Verfälschung des Copaivabalsams mit Sassafrasöl, welches in Amerika einen äusserst niedrigen Preis hat (aus Neu-Jersey kommen jährlich allein circa 20,000 Pfd. nach New-York), ist leicht mittelst der *Hager*'schen Schwefelsäure-Weingeistprobe (S. 546) nachzuweisen. In einem Reagirglase mischt man ungefähr 1 CC. des Balsams mit 2 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure und nach der Abkühlung des Gemisches verdünnt man mit 20 CC. Weingeist. Die Durchmischung bewerkstelligt man leicht durch Umgiessen aus einem Reagirglase in ein anderes. Aus dieser Mischung resultirt eine dunkel braunrothe Flüssigkeit, welche man nun bis zum Aufkochen erhitzt und bei Seite stellt. Nach 5 bis 10 Stunden erscheint dann die Flüssigkeit bedeutend dunkler mit einem Stich ins Violette, einem dunklen Kirschsafte ähnlich.

Beim Mischen des reinen Balsams mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure findet dieselbe starke Erhitzung statt, das Gemisch hat dieselbe Farbe, aber nach dem Abkühlen mit Weingeist gemischt, erhält man eine milchig trübe, grau gelbliche oder blass röthlich gelbe Flüssigkeit, welche beim Aufkochen gelb, klar und durchsichtig wird. Auf dem Boden des Reagirglases bleibt die schwefelsaure Harzverbindung ungelöst.

Ein mit Gurjunbalsam (Wood-oil) verfälschter Copaivabalsam wird nach *Flückiger* daran erkannt, dass seine Mischung mit Benzin fluorescirt. Ferner besitzt Gurjunbalsam eine weit geringere Löslichkeit in Weingeist und Amylalkohol als der Copaivabalsam.

Die Erkennung des Copaivabalsams in Gemischen wird theils durch den Geschmack, theils durch den Geruch erkannt. Aus emulsionsartigen Flüssigkeiten extrahirt man ihn durch Ausschütteln mit Aether, Petroläther etc.

Tolubalsam (*Balsamum Tolutanum*), ein aus Südamerika nach Europa gebrachter Balsam in Gestalt einer harzigen, durchsichtigen, dickfliessenden bis festen, gelblichen oder gelben Masse von sehr lieblichem Geruch und süsslich gewürzhaftem Geschmack. Alter Tolubalsam ist mehr oder weniger braun, auf dem Bruche selbst scheinbar krystallinisch.

Tolubalsam ist in Weingeist, Chloroform, Aetzkalilauge löslich, unlöslich aber in Benzin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Natroncarbonatlösung. Vom Aether wird er nur theilweise gelöst.

Mit Liquidambar verfälschter Balsam äussert beim Kauen einen bitteren, scharfen, kratzenden Geschmack. Harze der Pinien lassen sich durch Benzin ausziehen. Nach *Geiger* entwickelt der reine Tolubalsam beim Auflösen in Aetzkalilauge einen Nelkengeruch. Nach *Ulex* entwickelt der reine Balsam mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben kein Schwefligsäuregas, dagegen aber bei Gegenwart von Terpenthin.

Bestandtheile des Tolubalsams sind etwas flüchtiges Oel, Benzoësäure, Zimmtsäure, Cinnameïn, Tolen, zwei verschiedene Harze.

Schellack (Schalenlack, *Lacca in tabulis*) kommt in dünnen, durchscheinenden, blassgelben, hell orangefarbenen bis dunkelrothbraunen, selbst braunschwarzen, 0,5—1,5 Millimeter dicken, unregelmässig gestalteten Scheiben und ebensolchen Bruchstücken, ferner in bronzefarbenen feinen Fäden (gesponnener Schellack), auch wohl in dickeren Massen (Klumpen- oder Kuchenlack) in den Handel. Die Bestandtheile sind ungefähr 90 Proc. Harz (aus fünf verschiedenen Harzen bestehend), 5 Proc. Wachs (wachsartige Substanz), 2,5 Proc. leimähnliche Substanz (Pflanzenleim) und 0,5 Farbstoff.

Verfälschungen des Schellacks sind häufig angetroffen worden. Nach *Hager* prüft man in folgender Weise: 1) Echter Schellack giebt mit einer kochenden dünnen Boraxlösung eine wenig trübe opalisirende oder auch eine klare Lösung und zwar genügen auf 10 Th. Schellack in kleinen Stücken 5 Th. Borax und 200—300 Th. Wasser. In dieser Lösung, welche sich mit Wasser verdünnen lässt, setzen sich sehr bald etwaige mechanische Unreinigkeiten nebst einer geringen Menge eines harzigen kautschukähnlichen Körpers ab. Der Bodensatz kann auf einem leinenen Colatorium gesammelt, mit warmem Wasser abgewaschen, getrocknet und gewogen werden. Guter Schellack ergiebt höchstens 1,5 Proc., schlechte Sorten bis zu 8 Proc. Fällt die Lösung mit Borax milchig trübe aus oder bilden sich darin beim Kochen dicke käsige Flocken, so liegt eine Verfälschung mit Harzen vor, welche nicht dem Schellack angehören. Schellack, welcher wenig Kolophon enthält, giebt übrigens mit Boraxlösung auch eine ziemlich klare Lösung. Einige andere fremde Harze mögen sich ähnlich dem Kolophon verhalten. 2) In einem weiten Probircylinder übergiesst man mehrere kleine Stückchen des Schellacks mit circa der 30fachen Menge 10proc. Aetzammons und stellt drei Stunden unter öfterem Agitiren an einen Ort von 25—35° C. Bei und unter dieser Temperatur und in der angegebenen Zeit löst das Aetzammon aus dem Schellack nur den Farbstoff und wirkt nicht auf die Harze,

dagegen gehen bei Gegenwart von Kolophon und anderen Pinienharzen grössere oder kleinere Mengen in Lösung über. Nach dreistündiger Maceration decanthirt man einen Theil der ammoniakalischen Flüssigkeit und übersättigt sie mit verdünnter Essigsäure. War der Schellack rein, so bleibt die Flüssigkeit klar, war er dagegen mit fremden Harzen, besonders den Harzen der Pinien verfälscht, so werden sich käsige Flocken ausscheiden.

3) Eine ganz genaue quantitative Bestimmung der fremden Harze ist allerdings nicht möglich, immerhin aber eine ziemlich befriedigende. Kalter Aether (von 0,720 spec. Gew.), welcher nicht Weingeist enthält, entzieht dem Schellack durch Maceration bei gewöhnlicher Temperatur 5—6 Proc., Chloroform 6—7,5 Proc. Wachssubstanz mit etwas Harz. Beide Flüssigkeiten lösen Kolophon und Harze ähnlicher Art völlig, einige andere Harze, welche auch als Verfälschung dienen, jedoch nur theilweise. Will man Aether und Chloroform für die Harzbestimmung benutzen, so ist die Annahme zu empfehlen, dass Aether höchstens 8 Proc., Chloroform 10 Proc. aus dem echten Schellack aufnehmen kann, weil nämlich die Pinienharze im Schellack den Aether disponiren, etwas Weniges der Schellackharze zu lösen, oder weil die Pinienharzlösung fähig ist, geringe Mengen der Schellackharze zu lösen. 10,0 Grm. des zu einem groben Pulver zerriebenen Schellacks übergiesst man in einem Kolben mit 60 CC. des oben bezeichneten Aethers und stellt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln bei gut verkorktem Gefäss bei Seite. Nach dieser Zeit giesst man den Aether ab, spült nochmals mit circa 10 CC. Aether nach und schüttet den Rückstand in ein tarirtes Porcellanschälchen, worin man ihn vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Aus dem Gewichtsverluste des Schellacks lässt sich das Maass der Verfälschung berechnen. Gesetzt der Rückstand wiege 8,05 Grm., so beträgt der Gewichtsverlust 1,95 Grm. Zuerst berechnet man den Verlust, welcher dem echten Schellack angehört. $92 : 8 = 8{,}05 : x\ (= 7)$, d. h. 8,75 Grm. echtem Schellack werden durch Aether 0,7 Grm. entzogen. Da $8{,}05 + 0{,}7 = 8{,}75$ und $10{,}0 - 8{,}75 = 1{,}25$ ist, so kann man eine Verfälschung mit 12,5 Proc. Kolophon in dem Schellack annehmen.

Den Nachweis des Schellacks erlangt *Schapringer* aus der Gegenwart des Farbstoffes. Der Schellack (wie der Körnerlack) enthält einen Farbstoff von der Aehnlichkeit des Cochenillefarbstoffes (Coccin). Die Lösungen dieses Farbstoffes nämlich in Mineral- oder organischen Säuren sind hellroth gefärbt, welche Färbung sich aber beim Uebersättigen mit einem Alkali in eine tief violettrothe umwandelt.

Soll nun eine weingeistige Harzlösung, wie z. B. ein Buchbinderlack, ein Vergolderlack (trotz eines Gehaltes an Drachenblut) und ein Modellenlack u. s. w. auf Schellack untersucht werden, so wird dieselbe mit einem Ueberschusse 25proc. Salzsäure oder verdünnter Essigsäure versetzt und die trübe Flüssigkeit so lange erhitzt, bis sie wieder klar geworden und alles Harz zu einem Klumpen zusammengeschmolzen erscheint. Die Flüssigkeit wird hierauf abgegossen oder abfiltrirt und Aetzammon im Ueberschusse hinzugefügt; bei Gegenwart von Schellack muss, wie oben

erwähnt, eine rothviolette Färbung entstehen. — Man verfährt ebenso, wenn man Schellack in alkalischer Lösung vermuthet, z. B. in autographischer Tinte oder in einer Boraxlösung.

Will man Schellack in Verbindung mit anderen Harzen, mit Seifen und Fetten nachweisen, wie dies der Fall bei Siegellack, Kitt, Mastix oder lithographischer Kreide sein kann, so bereitet man sich zuerst eine Auflösung der zu untersuchenden Substanz in Weingeist, filtrirt dieselbe und verfährt mit dem Filtrate wie im ersten Falle. Soll ein Firnissüberzug, der sich bereits auf der betreffenden Fläche aufgetragen befindet, untersucht werden, so braucht man nur eine kleine Probe davon abzuschaben und wie oben angedeutet ist, weiter zu verfahren.

Bernstein und Copal, Unterscheidung derselben. Nach *Draper* ist Copal (die Handelssorte ist nicht genannt) in Cajeputöl leicht löslich, Bernstein nur zu $^1/_{20}$ seiner Menge.

Harze verschiedener Art in ihrem Verhalten gegen Wärme und Lösungsmittel. In dieser Beziehung sind von Dr. *Sacc* folgende Notizen veröffentlicht worden. — *a*) Beim Erhitzen schmelzen unter Aufblähen: Bernstein, Schellack, Elemi, Sandarach und Mastix; die übrigen schmelzen ruhig. — *b*) In kochendem Wasser schmilzt nur das Carnauba-Wachs; Kolophon bildet eine halbgeflossene Masse, Dammar, Schellack, Elemi und Mastix backen zusammen, Kopal, Bernstein und Sandarach verändern sich nicht. — *c*) In Weingeist unlöslich sind: Dammar und Bernstein; Kopal backt zusammen; Elemi und Carnauba-Wachs lösen sich schwierig; Kolophon, Schellack, Sandarach und Mastix lösen sich leicht. — *d*) In Aether sind unlöslich Bernstein und Schellack; Kopal schwillt auf; Carnauba-Wachs löst sich schwierig; Dammar, Kolophon, Elemi, Sandarach und Mastix lösen sich leicht. — *e*) Concentrirte Essigsäure schwillt nur das Kolophon auf; gegen alle übrigen Harze verhält es sich indifferent. — *f*) Aetznatronlauge löst leicht den Schellack, schwierig das Kolophon; auf die andern Harze wirkt es nicht ein. — *g*) In Schwefelkohlenstoff lösen sich nicht: Bernstein und Schellack; Kopal schwillt an; Elemi, Sandarach, Mastix und Carnauba-Wachs lösen sich schlecht; Dammar und Kolophon leicht. — *h*) Terpenthinöl löst weder Bernstein noch Schellack; schwellt Kopal nur auf; löst aber Dammar, Kolophon, Elemi, Sandarach und Carnauba-Wachs, Mastix sogar leicht. — *i*) Siedendes Leinöl ist ohne Wirkung auf Kopal, Bernstein und Carnauba-Wachs, löst Schellack, Elemi und Sandarach schwierig, aber leicht: Dammar, Kolophon und Mastix. — *k*) Benzin löst nicht: Kopal, Bernstein und Schellack; löst schwierig: Elemi und Sandarach, leichter Carnauba-Wachs, und sehr gut Dammar, Kolophon und Mastix. — *l*) Naphtaöl ist ohne Wirkung auf Kopal, Bernstein und Schellack, es ist ein schlechtes Lösungsmittel für Kolophon, Elemi, Sandarach und Carnauba-Wachs, ein gutes aber für Dammar und Mastix. — *m*) Concentrirte Schwefelsäure ist indifferent gegen Carnauba-Wachs; sie löst dagegen alle Harze, welche durch sie mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt werden, mit Ausnahme des Dammars,

welches eine lebhaft rothe Farbe annnimmt. — *n*) Salpetersäure färbt das Carnauba-Wachs strohgelb, Elemi schmutzig gelb, Mastix und Sandarach hellbraun; gegen die übrigen Harze verhält sie sich indifferent. — *o*) Aetzammonflüssigkeit ist ohne Wirkung auf Bernstein, Dammar, Schellack, Elemi und Carnauba-Wachs; Kopal, Sandarach und Mastix schwellen in diesem Reagens auf und lösen sich dann; Kolophon löst sich in demselben sehr leicht.

Hager giebt in Betracht des Verhaltens der Harze zu den Auflösungsmitteln folgende Notizen: — Kolophon ist löslich in Chloroform, Benzin, fast ganz löslich in kochend heisser Natroncarbonatlösung (beim Erkalten sich käsig ausscheidend), völlig löslich in erwärmtem Aetzammon (beim Erkalten gelatinirend). — Das Harz der Myrrha ist in Chloroform und Aether leicht löslich, in heisser Natroncarbonatlösung fast unlöslich, in Schwefelkohlenstoff circa zur Hälfte löslich. Was sich in Schwefelkohlenstoff nicht löst, löst sich leicht in Weingeist. Die Schwefelkohlenstofflösung eingetrocknet, der Rückstand in Weingeist gelöst giebt mit 25proc. Salpetersäure versetzt und erwärmt eine violette Farbenreaction.

Farben. Farbmaterialien. Das Kapitel, welches die Farbstoffe und Farben umfasst, ist ein so umfangreiches, dass hier nur die wichtigsten und giftigen Farbstoffe nach ihrem physikalischen und chemischen Verhalten kurz angeführt werden können. Eine beachtenswerthe Arbeit über diesen Gegenstand ist von Prof. *Stein* erschienen: „Die Prüfung der Zeugfasern und Farbmaterialien. Systematische Anleitung zu ihrer Erkennung, Gehaltsprüfung und Beurtheilung der Aechtheit. Von *W. Stein*, Königl. Sächs. Reg.-Rath und Prof. der Chemie etc. Eutin, Verl. von *W. Struve* 1874". Auf diese vorzügliche, 101 Pag. umfassende Schrift sei hiermit hingewiesen.

Die Verordnung der Berliner Polizei, betreffend den Gebrauch nicht giftiger und giftiger Farbmaterialien im gewöhnlichen Leben stimmt mit anderen ähnlichen Verordnungen in anderen Ländern Deutschlands überein, und kann als eine mustergiltige angesehen werden. Sie lautet:

§ 1. Zum Färben von Spielwaaren und Genussmitteln dürfen Präparate und Farben, welche Arsenik, Antimon (Spiessglanz), Blei, Chrom, Kupfer, Kobalt, Molybdän, Kadmium, Zink, Mangan, Nickel, Uran, Wismuth, Zinn, Quecksilber (mit Ausnahme des reinen Zinnobers), Gummi-Gutti- oder Pikrinsäure enthalten, sowie unechtes Blattgold und unechtes Blattsilber nicht verwendet werden. § 2. Wer die ad 1. bezeichneten Stoffe zum Färben von Spielwaaren und Genussmitteln, welche zum öffentlichen Verkauf oder Verbrauch bestimmt sind, verwendet; ingleichen wer Spielwaaren und Genussmittel, welche mit diesen Stoffen gefärbt sind, verkauft oder feilhält, wird, sofern nicht andere in den allgemeinen Strafgesetzen enthaltene Strafbestimmungen zur Anwendung kommen, mit Geldstrafe bis zu 10 Thlrn., oder im Falle des Unvermögens mit verhältnissmässiger Haft bestraft.

Berlin, den 5. August 1873.

Bekanntmachung.

Mit Bezug auf die diesseitige Polizei-Verordnung vom 11. Nov. 1871, betreffend die Verwendung schädlicher Farben zum Färben von Spielwaaren und Genussmitteln, veröffentlicht das Polizei-Präsidium nachstehend ein Verzeichniss der gebräuchlichsten schädlichen Farben, sowie der an deren Stelle zu verwendenden unschädlichen Farben:

1) Schädliche Farben. Weiss: Bleiweiss, Kremserweiss, Schieferweiss, Schwerspath und Zinkweiss (Zinkoxyd). Roth: Maler-Zinnober, Granschamg (?), Mennige (*Minium*), Kupferroth, Chromroth, Englisch-Schönroth, Mineralroth und rother Streuglanz, arsenikhaltiges Cochenilleroth (auch Florentiner Lack oder Karminroth genannt). Gelb: Operment oder Rauschgelb (*Auripigmentum*), Königsgelb, Kasseler Gelb, Neapelgelb, Bleigelb, Massikot, Englisch Gelb, Mineralgelb, Chromgelb oder chromsaures Blei, Neugelb, *Gummi guttae*, gelbe Bronce und Pariser Gelb. Orange: Gemische aus vorstehend aufgeführten rothen und gelben Farben. Blau: Bergblau, Mineral-Bergblau, Bremer Blau, Königsblau, Smalte, zink- oder kupferhaltiges Berliner Blau, blauer Erzglanz, blauer Streuglanz, Eschel, Silberblau, Luisenblau, Wiener Blau und Leuthener Blau. Violett: Gemische aus vorstehend aufgeführten rothen und blauen Farben. Grün: Grünspan, Grünspanblume, Braunschweiger Grün, Berggrün, Bremer Grün, Schwedisches Grün, Scheelsches Grün, Wiener Grün, Schweinfurther Grün, Kirchberger Grün, Pariser Grün, Berliner Grün, Neugrün, Oelgrün, grüne Bronce, Kaisergrün, Mitisgrün, Englisch Grün, Kasseler Grün, Moosgrün, Papageiengrün, Chromgrün, Kobaltgrün, grüner Zinnober, Kaiserdeckgrün, Maigrün, Mineralgrün, Neapelgrün, Neuwiedergrün, Zinkblende und jedes aus einer Mischung von schädlichem Gelb und Blau noch sonst zu bildende Grün. Braun: *Terra Siena* und Gemische aus einer der oben angeführten rothen Farben und Schwarz (zur Darstellung des Schwarz selbst haben schädliche Stoffe bisher noch keine Anwendung gefunden). Metallfarbe: Metallgold, Metallsilber, unechtes oder Schaumgold, unechtes oder Schaumsilber, Goldbronze, Silberbronze, Kupferbronze und rothes Spiessglanz (*Antimonium crudum*), arsenikhaltige Anilinfarben.

2) Unschädliche Farben. Weiss: präparirte, gut ausgewaschene Kreide, oder mit Wasser angeriebener, wieder getrockneter oder gepulverter Gyps, Asbest (Federweiss), weissgebranntes Hirschhorn oder Elfenbein, präparirter Speckstein, präparirter Talk und weisser Thon. Roth: Berliner Roth, Freienwalder Roth, Neapelroth, Kugellack, Krapplack, Rosenlack, Carmoisinlack, kirschrother Lack, Wiener Lack, Rosenroth, Rosenlila, Braunroth, Sophienroth, Tassenroth, armenischer Bolus, rothes Eisenoxyd (*Caput mortuum*), präparirter Blutstein, Drachenblut, Abkochung von Blauholz und dessen Extrakt, Abkochung von Fernambuk- oder Brasilienholz, mit Alaun oder Gummi versetzt. Saftroth: Die Säfte rother Beeren, z. B. Berberitzen, Kermesbeeren, mit Wasser bereiteter Aufguss von rothen Klatschrosen-Blättern, gepulvertes Sandelholz. Gelb: Schüttgelb, gelbe Erde, Ockergelb, gelber Lack, gelber Krapplack, Saftgelb,

Abkochung von Curcume-Wurzel, Berberitzen-Wurzel, Saflor, Quercitron, Scharte, Wau, Kreuzbeeren, Gelbbeeren (*Grain d'Avignon*). Desgleichen von Gelbholz, mit dem vierten Theile Alaun oder Gummi versetzt, und von Fiset- oder Fustelholz, Aufguss von Saffran, desgleichen von den Blumenblättern der gelben Ringelblume (*Calendula officinalis*). Orange: Saft-Nanquin, eine Abkochung von Orleans mit einem geringen Zusatz von Soda bereitet, so wie Gemische aus unschädlichen rothen und gelben Farben. Blau: reines Berliner Blau, Wiesbacher Blau, Pariser Blau, Mineral-Blau, Neublau, Sächsisch-Blau, Blau-Tinktur, Indigo, besonders eine mit vier Theilen concentrirter Schwefelsäure bereitete und durch Natron oder Kreide abgestumpfte Auflösung desselben, trockener und flüssiger Indigo, Karmin, Saftblau. Violett: Lackmus, Saft-Violette und Gemische unschädlicher rother und blauer Farben, z. B. eines Aufgusses der Cochenille mit etwas Kalkwasser oder Soda-Auflösung oder Salmiakspiritus und einer beliebigen Menge der vorstehend erwähnten abgestumpften Auflösungen des Indigo. Grün: Saftgrün und mehrere Abänderungen desselben, wie: Pistaziengrün, Apfelgrün, dunkelgrün u. s. w., Chemischgrün, grüne Erde und Gemische aus unschädlichen blauen und gelben Farben, z. B. eine Verbindung des reinen Berliner Blaus mit einer Abkochung von Curcume-Wurzel oder Gelbholz, desgleichen der vorerwähnten abgestumpften Indigo-Auflösung mit der Abkochung von Curcume-Wurzel und etwas Alaun oder mit dem Aufguss der Blumenblätter der Ringelblume. Braun: Biester, Kölnische Erde, Mumie, Sepia, Umbra, Kasseler Braun, Kesselbraun, brauner Lack, Mahagonibraun, Mineralbraun, Modebraun, Russisch-Braun und Mischungen aus unschädlichem Roth und Schwarz. Schwarz: Beinschwarz, Frankfurter Schwarz, Kernschwarz, Neutralschwarz, calcinirter Russ. Metallfarben: echtes Blattgold, echtes Blattsilber, echtes geriebenes Gold und Silber, Massivgold, Staniol und Graphit. Königl. Polizei-Präsidium zu Berlin etc.

Giftige Farbstoffe. Giftig werden alle diejenigen Farbstoffe genannt, welche in die Verdauungswege eingeführt oder mit der Haut in Berührung oder deren Staub eingeathmet Gesundheitsstörungen herbeiführen. Vorwiegend giftig sind arsenhaltige Farben, dann einige Anilinfarben und Phenolfarben, Cardol. Ueber den Nachweis von Arsenikfarben auf Papier, Tapeten, Kleiderstoffen etc. ist bereits Bd. I, S. 424 u. f. das nöthigste mitgetheilt. Die Anilinfarben können giftige Eigenschaften haben, wenn sie z. B. freies Anilin enthalten oder mit den giftigen Oxydationsmitteln des Anilins verunreinigt sind, wie Arsensäure, Quecksilbernitrat, Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Antimonchlorid, Bleisuperoxyd etc. oder wenn der Farbstoff eine Verbindung des Anilins oder verwandter Basen mit einem jener giftigen Stoffe, mit Pikrinsäure und Derivaten derselben ist. Die Farbe selbst ist nicht giftig, sie ist aber mit einem giftigen Beizmittel (z. B. Natronarseniat) in Verbindung gebracht worden. Einige Anilinfarben scheinen an und für sich giftig, ohne dass in ihnen ein giftiger Bestandtheil nachgewiesen werden kann. Die Bereitungsart ist nicht ohne Einfluss in dieser Beziehung, denn ein Farbstoff

aus dieser Fabrik erweist sich in jeder Beziehung nicht giftig, aus einer anderen Fabrik aber sehr giftig (z. B. Anilingrün). *Eulenberg* ist der Meinung, dass auch in diesen Fällen ein Gehalt an Arsensäure und Pikrinsäure, welche man bei der Untersuchung übersehen habe, die Ursache der Giftigkeit gewesen sein könne. *Eulenberg* und *Vohl* erwähnen einen Vergiftungsfall mit Anilingrün, in welchem sie Arsenik und Pikrinsäure angetroffen haben. Mit diesem Pigment war ein wollener Stoff prachtvoll grün gefärbt. *E.* und *V.* wiesen die Pikrinsäure nach durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure, theilweises Abstumpfen mit Ammon und Versetzen mit Chlorkalk, worauf der charakteristische furchtbar stechende Geruch von Chlorpikrin auftrat (vergl. Bd. II, S. 140): ferner durch Versetzen der theilweise neutralisirten Flüssigkeit mit Kaliacetat, wodurch man nach einiger Zeit gelbe Nadeln von pikrinsaurem Kali erhielt. Zur Nachweisung der Arsensäure erhitzten sie den salzsauren Auszug mit metallischem Kupfer zum Sieden. Das Kupfer bedeckte sich mit einem grauen metallischen Ueberzug, der beim Erhitzen über der Lampe sich als Arsen charakterisirte. Da das Arsen meist als Arsensäure in den Stoffen vorhanden ist, so soll (?) es bei geringen Mengen leicht übersehen werden. Uebrigens soll man das Kochen der Flüssigkeit mit Kupfer mindestens 15 Minuten lang fortsetzen, weil der Abscheidung des metallischen Arsens eine Reduction zu Arsenigsäure vorausgehen muss. *E.* und *V.* sind der Ansicht, dass auch ein in neuerer Zeit von *Weickert* (Schmidt's Jahrb. 1860. 107.) mitgetheilter Fall von localer Vergiftung durch »arsenfreies« Anilingrün doch wohl nur auf einen übersehenen Arsengehalt dieser Farbe zurückzuführen sein dürfte. Die Vergiftungen dieser Art beim Verarbeiten derartig gefärbter Gegenstände bestehen in einer Entzündung der Haut, worauf sich Blasen bilden, die dann zum Theil platzen und eine eiterige Flüssigkeit entleeren, zum Theil trocknen und Krusten von verschiedener Dicke und Färbung hinterlassen. Es geschieht meistens an den Händen, aber auch am Gesicht haben sich derartige Affectionen gezeigt, jedenfalls durch Uebertragung des Staubes beim Arbeiten mit den Stoffen.

Die Phenolfarbstoffe sollen nach *E.* und *V.* durch eine Verunreinigung mit Phenylsäure (Carbolsäure) giftige Eigenschaften erlangen. *E.* und *V.* äussern sich in ihrem Bericht über die einzelnen Phenolfarbstoffe wie folgt: *a*) Rosolsäure ist an sich nicht giftig, doch ist sie häufig mit Phenylsäure verunreinigt und wirkt dann natürlich nachtheilig; *b*) Corallin oder Paeonin kommt entweder als rothbraune Masse oder als Pulver mit cantharidengrünem Reflex vor. Es besitzt an sich keine giftigen Wirkungen, allein man könne doch nicht behaupten, dass es im Allgemeinen unschädlich sei, weil es eben in verschiedener Weise verunreinigt sein kann. Da das Corallin nämlich durch Behandeln der Rosolsäure mit Ammon unter hohem Drucke und bei hoher Temperatur dargestellt werde, so sei die Möglichkeit einer Anilinbildung aus der in der Rosolsäure enthaltenen Phenylsäure nicht ausgeschlossen; aus demselben Grunde könne es auch durch Phenylsäure verunreinigt sein. Ferner benutze man zur Befestigung des Farbstoffes auf Wolle wiederum Natronarseniat als Reizmittel. — *c*) Azulin, ein blauer Farbstoff, der durch Erhitzen eines

Gemenges von Anilin, Corallin und Rosolsäure dargestellt wird, könne ebenfalls als Verunreinigung unzersetztes Anilin und Phenol enthalten. Im reinen Zustande sei er unschädlich; als Beize dient Alaun. — *d*) Corallingelb ist dieselbe Substanz wie das rothe Corallin, nur mehr orangeroth; daher gilt von ihm dasselbe, was vom Corallin gesagt ist. — *e*) Gelber Farbstoff von *Vohl*. Dieser wird durch Erhitzen von Phenylsäure mit getrockneter pulvriger Arsensäure und nachträglichem Zusatz von Essigsäure, Lösen in Wasser und Fällen des Filtrats mit Kochsalz dargestellt. Das Product ist eine Säure, welche durch Binden an Baryt und Zersetzen des Salzes mittelst Schwefelsäure gereinigt wird. Die reine Substanz bildet braunrothe, lebhaft glänzende Blättchen; sie färbt bei Gegenwart von kohlensauren und kaustischen alkalischen Erden Wolle und Seide vom dunkelsten Roth bis zum zartesten Hellroth, für sich allein gelb in den verschiedensten Nüancen. Dieser Farbstoff kann, wie aus der Bereitung hervorgeht, leicht mit Arsenverbindungen sowie mit noch überschüssiger Phenylsäure verunreinigt sein; er ist aber auch schon für sich allein giftig und sollte deshalb gänzlich aus der Technik entfernt werden. — *f*) Pikrinsäure (vergl. S. 139 u. f.) ist an und für sich ein stark wirkendes Gift und kann ausserdem noch Oxalsäure enthalten, welche sich bei ihrer Darstellung immer nebenher bildet. Ihre Anwendung in der Färberei sowie in der Kunst- und Lustfeuerwerkerei ist eine sehr grosse, namentlich auch wird Seide nach dem Beizen mit Pikrinsäure durch ein Bleibad genommen, wodurch schwer lösliches pikrinsaures Bleioxyd entsteht. Man erstrebt dadurch eine Gewichtszunahme (Beschweren) der Seide, was früher nur bei der schwarzen Seide vorkam. Die Pikrinsäure kommt nicht nur bei Gelb und Grün, sondern auch bei Hellbraun, Orange und Hochroth vor. Auch Nähseide wird mit Blei beschwert. — *g*) Pikraminsäure, ein Derivat der Pikrinsäure (vergl. S. 139), durch reducirende Mittel daraus dargestellt, erzeugt in grösseren Gaben nur Durchfall, bei kleinen und lange fortgesetzten Gaben dagegen tritt schliesslich eine vollständige Pikrinsäurevergiftung ein, indem sich aus ihr Pikrinsäure regenerirt.

Cardol, eine in dem Fruchtgehäuse der ostindischen und westindischen Elephantenläuse oder Anakardien, den Früchten von *Semecarpus Anacardium* L. f. und *Anacardium occidentale* L., abgelagerte balsamähnliche dunkle, allmählig zu einem Harze eintrocknende Substanz. Es ist in Wasser unlöslich, in 90proc. Weingeist nur theilweise, in absolutem Weingeist, Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff fast vollständig löslich. Das den Früchten des ersteren Baumes entnommene Cardol in Aether gelöst liefert eine Flüssigkeit, welche als unauslöschliche Tinte zum Zeichnen von Wäsche und Kleidungsstücken gebraucht worden ist. Selbst die trocknen Schriftzüge damit haben mit der Haut in Berührung Hautentzündung, Pustelbildung, kleine Geschwüre, Hautausschläge, Erysipelas etc. hervorgebracht und bei einigen Personen ein mehr als jahrlanges Kranksein verursacht. Aus diesem Grunde hat die Berliner Polizei den Gebrauch dieser Tinte untersagt. Die mit der ätherhaltigen Cardolflüssigkeit gemachten Zeichnungen mit Kalkwasser benetzt, werden sehr

schwarz und dann für die gewöhnlichen Lösungsmittel und gegen verdünnte Säuren und Alkalien indifferent. Durch dieses Verhalten unterscheidet man die Cardoltinte von anderen Tinten.

Prüfung und Bestimmung der Farben und Farbmaterialien. Hier kann nur von den Farben und Farbmaterialien die Rede sein, welche nicht aus der Mischung verschiedener Farbstoffe hervorgegangen sind, oder welche in solchen Mischungen sichtlich prävaliren. Befindet sich der Farbstoff in Lösung oder gemischt mit Substanzen, welche nicht Farbstoffe sind, so ist die Beseitigung derselben erste Bedingung, um die Reactionen auf den Farbstoff auszuführen. Die Untersuchung mineralischer Farbstoffe, besonders derjenigen, welche auf Zeugen, Wänden, Tapeten haften, erfordert gewöhnlich eine Einäscherung des betreffenden Materials. Hier ist nicht zu übersehen, dass die Fixirung vieler mineralischer und organischer Farbstoffe auf Zeugfaser; selbst auf Papier durch sogenannte Beizen vermittelt ist. Solche Beizen sind Lösungen und Salze von Alaunerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd, auch von Kalkerde, Arsensäure etc. In wie weit diese in der Asche eines gefärbten Materials aufgefundenen Substanzen etwa dem Farbstoffe oder der Beize angehören, bleibt der Beurtheilung des Untersuchers überlassen. Bei bedruckten Stoffen müssen die einzelnen Stücke, welche von einer speciellen Farbe bedeckt sind, sorgsam ausgeschnitten und eingeäschert werden.

Blaue Farben. — 1) Anilinblau (in Wasser lösliches [Neublau] und darin unlösliches) wird von Salzsäure nicht verändert, durch Maceration in Aetznatronlauge violett oder bei verdünnter Farbe fleischfarben, durch Chlor zerstört, durch Salpetersäure grünblau, dann braungelb, durch Chamäleonlösung in schwefelsaurer Flüssigkeit allmählig entfärbt. Azulin verhält sich ähnlich, ist aber gegen Chamäleon etwas beständiger. — Behufs Unterscheidung von Indigcarmin digerire man im Wasserbade eine Probe mit Wasser, dem etwas Zinnchlorür zugesetzt ist. Indigcarmin wird entfärbt, Anilinblau nicht. Die decanthirte Flüssigkeit mit einem Tropfen Kupferchlorid versetzt, färbt sich nicht, wenn nur Anilinblau zugegen war, sie färbt sich aber blau, wenn neben Anilinblau auch Indigcarmin gegenwärtig war (*Stein*). — Die Bestimmung der Färbekraft des Anilinblaus, auch anderer Anilinpigmente, geschieht entweder durch Probefärben oder auf colorimetrischem Wege. Das Probefärben geschieht folgendermaassen: 0,5 Grm. des Farbstoffs werden in einem Kölbchen mit 50 CC. Weingeist übergossen, damit durchschüttelt und etwa $^1/_4$ Stunde im Wasserbade erhitzt. Ist der Farbstoff vollkommen aufgelöst, bis auf die in den Farbstoffen, besonders in Anilin-Blau und Violett, vorkommenden Kohlentheilchen, so nimmt man den Kolben aus dem Bade, lässt etwas absetzen, giesst die klare Lösung in ein graduirtes Mischgefäss und ersetzt den verdunsteten Weingeist, bis das Gewicht 50,0 Grm. beträgt. Man hat also eine Lösung von 1 Th. des Farbstoffes in 100 Th. Weingeist. Zur Beantwortung der Frage, wie viel des zu prüfenden Farbstoffes dazu gehöre, ein bestimmtes Gewicht Wolle

in einer gegebenen Nüance zu färben, erwärmt man in einem Porcellanschälchen eine genügende Qantität Wasser so weit, dass man nur eben noch die Hand darin zu halten vermag, wiegt dann 1 Grm. Zephyrwolle ab, legt sie in das warme Wasser ein und bewegt sie so lange mit einem Glasstab hin und her, bis sie vom Wasser gänzlich durchdrungen ist. Alsdann wird sie einen Augenblick mit dem Glasstabe aus dem Wasser gehoben und es werden von der vorher besprochenen alkoholischen Farbstofflösung 1—2 CC. hinzugefügt, die Flüssigkeit wird umgerührt und die Wolle vorsichtig eingesenkt. Die Farbe „fällt“ nun sofort an die Wolle „an“; man fügt, nachdem die Flotte erschöpft ist, von neuem Farbstofflösung hinzu, lässt sie wieder absorbiren und fährt damit so lange fort, bis die gefärbte Wolle genau die Nüance einer gefärbten Wollenprobe zeigt, von der man ebenfalls wissen muss, wie viel von einer Lösung (wie oben beschrieben) erforderlich war, um 1 Grm. Probewolle in der gegebenen Nüance zu färben. Die Güte des Probefarbstoffes und des zu prüfenden Farbstoffes verhält sich nun umgekehrt proportional der Menge des verbrauchten Farbstoffes. Waren z. B. 5 CC. einer wie oben bereiteten Farblösung (a) nöthig, um 1 Grm. Wolle in der betreffenden Nüance zu färben, und erforderte dieselbe Menge Wolle bei dem zu prüfenden Farbstoffe (b) 7 CC., so verhält sich a : b = 7 : 5, oder b hat in Betreff der Färbekraft nur $^5/_7$ des Werthes von a. (Musterzeitung, 1866, S. 108).

Das colorimetrische Verfahren besteht, wenn nicht specielle Apparate, wie z. B. *Collardeau*'s Colorimeter, zur Hand sind, darin: man nimmt (nach den Angaben der Musterzeitung) zwei in ihren Dimensionen durchaus gleiche weisse Fläschchen von ungefähr 25 CC. Inhalt und quadratischem Querschnitt. In das erste giesst man den Probefarbstoff, von dem 0,25 Grm. mit Weingeist zu 25 CC. Flüssigkeit gelöst wurden. Eine gleich bereitete Lösung des zu prüfenden Farbstoffes bringt man in die zweite Flasche. Man hat nur nöthig, durch beide Flaschen hindurch zu sehen, um die Intensitäten beider Flüssigkeiten abschätzen zu können. Am genauesten kann man diese Differenz erfahren, wenn man die Flüssigkeiten je nach ihrem Intensitätsunterschied mit Weingeist im bestimmten Verhältniss verdünnt, bis beide Lösungen gleiche Intensitäten zeigen. Es ist alsdann die in einer der beiden Flüssigkeiten nöthig gewordene Verdünnung ein Maassstab für den Werth. In vielen Fällen kann man nach dieser Intensitätsprüfung auf den Werth der Farbe schliessen; häufig jedoch verhält sich die Intensität der Lösungen ganz anders als ihre resp. Färbekraft.

2) Bergblau (Mineralblau etc.) enthält Kupferoxyd. Vergl. Bd. I, S. 343. Salzsäure löst es unter Aufbrausen (Kohlensäure) mit gelbgrüner, auf Zusatz überschüssigen Aetzammons dunkelblauer Lösung. Warme Natronlauge färbt schwarz. Die Löthrohrflamme wird grün gefärbt und der Aschenrückstand ist schwarz. — 3) Berlinerblau und Pariserblau. Preussisch-, Sächsisch-, Neu-Blau. Vergl. auch Bd. I, 199 und 200) besteht hauptsächlich aus Eisen und Cyan. Salzsäure löst es unter Kochung mit grünlichgelber oder gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser regenerirt sich das Blau. Aetznatronlauge

wirkt entfärbend unter Hinterlassung eines bräunlichen Rückstandes. Die Einäscherung ergiebt einen rothen Rückstand mit Eisenoxyd. — 4) Blauholzblau, Campecheholzblau (auf Buntpapier) wird durch Salzsäure gelbroth, durch Aetznatronlauge violett, durch Chlorkalk entfärbt. — 5) Flechtenblau (*a.* Lackmus, *b.* Tournesol, *c.* Orseille, Persio) wird durch Salzsäure roth und dann durch Ueberschuss von Aetzalkali wieder blau. Beim Einäschern hinterbleiben Kalkerde, Thonerde, Magnesia, Gyps etc., welche als Bindemittel des Flechtenblaus dienten. — 6) Indigoblau. *a.* Blauer Carmin (indigschwefelsaures Kali), *b.* Waschblau in Stücken oder Tafeln, *c.* Waschblau als Flüssigkeit, *d.* Küpenblau (erzeugt durch reducirtes Indigoblau). Indigoblau wird durch Salzsäure nicht verändert, durch Aetznatronlauge braun, durch Salzsäure aber wieder blau. Salpetersäure entfärbt und zerstört die Farbe vollständig, besonders beim Erwärmen.

Prüfung und Werthbestimmung des Indigo. Man schichtet die verschiedenen Indigosorten in Ostindische und Amerikanische Waare. Die besseren Sorten der ersteren sind Bengal- und Java-Indigo, die weniger guten sind Madras-, Manilla-, Bombay-, Agra-, Coromandel-, Egyptischer Indigo. Von der Amerikanischen Waare ist der Guatemala-Indigo (welcher leichter als Wasser ist), sehr geschätzt. Im Werthe folgt dann Carracas-Indigo. Carolina-Indigo ist eine sehr schlechte Sorte. Plattinding ist ein in Holland aus Indigostaub und anderen ungehörigen Zusätzen dargestelltes Produkt. Die Güte des Indigo erkennt man an der schönen schwarz-blauen, ins Violette ziehenden Farbe, an seiner Leichtigkeit und seiner Reinheit im Bruch. Mit dem Nagel gerieben, muss er einen feurigen, kupferfarbenen und hellen Glanz annehmen. Auf dem Wasser muss er schwimmen. Beim Verbrennen darf er nur sehr wenig (gegen 8 bis 10 Proc.) einer weichen Asche hinterlassen, worin Kalkerde und Eisenoxyd enthalten sind. Beim raschen Erhitzen muss er einen purpurfarbenen Dampf entwickeln, auch sich in rauchender Schwefelsäure vollständig mit dunkelblauer Farbe lösen. Ganze Indigostücke sind stets vorzuziehen. Er zieht auf feuchtem Lager bis zu 15 Proc. Feuchtigkeit an. Trocken giebt er nur bis zu 6 Proc. Feuchtigkeit aus. Je härter im Bruch, je grösser die Eigenschwere und je matter im Strich, um so geringer ist die Qualität.

Verfälschungen sind Asche, Sand, Erde, Talkstein, Stärke, Russ, Berlinerblau, Wasser etc. Der Feuchtigkeitsgehalt, durch Trocknen im Wasserbade zu prüfen, darf nicht mehr als 5—6 Proc. betragen. Die Quantität der in einem guten Indigo vorhandenen mineralischen Stoffe beträgt höchstens 10 Proc. Man erhält dieselben durch Einäschern. Eine Verfälschung mit Stärkemehl entdeckt man, wenn man den gepulverten Indigo mit Chlorwasser entfärbt, und dann mit stark verdünnter Jodkaliumlösung versetzt. Bei Gegenwart von Stärkemehl erfolgt eine Bläuung (Jodstärkemehl). Der Gehalt an Indigoblau betrage nicht unter 75 Proc. Die Prüfung auf diesen Gehalt kann auf verschiedene Weise geschehen. *A.* Man erfährt ihn auf die Weise, dass man 1,0 Grm. zerriebenen Indigo und 1,0 Grm. frischen Aetzkalk (aus Marmor bereitet) unter Zusatz von

Wasser zusammenreibt, mit destill. Wasser in eine Flasche von circa 400 CC. Rauminhalt hineinspült, 15,0 Grm. reines kryst. schwefelsaures Eisenoxydul dazu giebt und nun die Flasche bis unter den Pfropfen mit Wasser füllt. Unter bisweiligem Bewegen und Schütteln lässt man so lange stehen, bis die Flüssigkeit eine grüngelbliche Farbe angenommen hat. Dann wird filtrirt, das Filtrum mit etwas Wasser nachgespült und mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion gemischt. Es entsteht ein Niederschlag, der in einem tarirten Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Beträgt er weniger als 0,75 Grm., so gehört der Indigo nicht zur besten Waare. — *B.* Prüfung des Indigos unter Titrirung mit Chamäleonlösung. Man stellt eine Narmalindigolösung von bekanntem Gehalte her, indem man Indigo in reiner Schwefelsäure löst, und bestimmt die Menge Chamaeleon, welche zur Farbenumwandlung erforderlich ist, behandelt die zu untersuchende Probe (welche nicht mit Stärkemehl verfälscht sein darf) genau in derselben Weise und berechnet den Gehalt. — *C. Mac Kinlay*'s Prüfungsmethode des Indigo. Man pulvere den Indigo, digerire 0,65 Grm. mit 16 Grm. Nordhäuser Schwefelsäure bei 27° C., verdünne mit 0,5 Liter Wasser, füge 0,972 bis 1,037 Grm. in Wasser gelöste Oxalsäure hinzu und verdünne bis zu 850 C.-C.; dann lasse man aus einer Bürette so lange von einer 0,388 Grm. saures chromsaures Kali enthaltenden Lösung zufliessen bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Fliesspapier gebracht keinen farbigen Fleck mehr erzengt. Es gehören nach *Mac Kinlay* 6 Th. zweifach chromsaures Kali zur Entfärbung von 10 Th. Indigo. Verf. erhielt auf diese Weise Resultate, die mit den nach der vorigen Methode erhaltenen gut übereinstimmen. — *D. W. Stein*'s Prüfungsmethode. 0,2 Grm. fein geriebener (doch wohl ausgetrockneter) Indigo wird mit 20 CC. Theeröl 15 Minuten gekocht, durch ein tarirtes Filter gegossen, die Kochung des Rückstandes und die Filtration mit je 10 CC. Theeröl so oft wiederholt, bis das Filtrat farblos abläuft, endlich das ungelöst Gebliebene mit Aether abgewaschen, bei 110° getrocknet und dann gewogen. Es enthält die Aschenbestandtheile und die in Theeröl unlöslichen, das Indigoblau begleitenden Substanzen. Durch Einäschern ergiebt der Filterinhalt die Menge der Aschentheile und aus der Gewichtsdifferenz die Menge von Indigleim und anderen Stoffen, welche nicht Indigblau sind. Die Theerölflüssigkeit wird mit einem doppelten Volum Aether gemischt und mehrere Stunden bei Seite gestellt. Es scheidet dann Indigotin in kupferroth reflectirenden Krystallen aus, welche gesammelt, zur völligen Beseitigung des Theeröls mit Aether abgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen werden. Indigroth bleibt in der ätherischen Flüssigkeit gelöst. Da Indigleim nicht absolut unlöslich in Theeröl ist und andererseits das Indigotin durch Aether nicht vollständig aus Theeröllösung ausgeschieden wird, so ist die Farbstoffbestimmung auch hier eine approximative. — Die Bestimmung des Werthes des Indigcarmins geschieht auf dem S. 385 erwähnten colorimetrischen Wege.

7) Thenards-Blau (Kobaltultramarin, Utramarinblau) ist Kobaltoxydul-Thonerde. Vergl. auch Bd. I, S. 205. Es wird durch Salzsäure nicht verändert, auch nicht durch Natronlauge und Erhitzen. — 8) Ultra-

marin (künstliches Lasurblau). Vergl. auch Bd. I, S. 149. Es enthält Schwefelnatrium und Thonerdesilicat, von Aetznatron wird es gar nicht, durch Erhitzen wenig verändert, von Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung entfärbt. — 9) Smalte (vergl. Bd. I, S. 205 und 206) wird durch Aetznatron, sowie beim Erhitzen nicht verändert, aber in kochender Salzsäure grüngelb.

Bestimmung blauer Farbe auf der Zeugfaser. (Abgekürztes Verfahren nach *W. Stein*). Betupfen mit Engl. Schwefelsäure; der dadurch erzeugte Fleck verändert sich nicht (Blau aus Indigo) oder er wird alsbald oder etwas später roth. Es färbt sich das auf diesen Fleck getropfte Wasser blau (Anilinblau) oder gelbroth (Holzblau) oder dunkel rosa (Orseille). Blieb die mit Schwefelsäure betupfte Stelle blau, so macht man eine Gegenprobe mit Aetznatronlauge, welche entweder keine Farbenveränderung bewirkt (Küpenblau) oder einen gelben Fleck erzeugt (Carminblau, Berlinerblau), welcher beim Maceriren in Wasser gelb bleibt (Berlinerblau) oder wieder blau wird (Carminblau).

Echte Blau-Färbung der Zeugfaser erkennt man, wenn *a*) Engl. Schwefelsäure die Farbe nicht verändert, *b*) heisser Weingeist weder einen rothen noch blauen Farbstoff auflöst, *c*) durch Digestion mit 10proc. Salzsäure weder die Farbe verändert wird, noch das saure Filtrat roth gefärbt erscheint.

Rothe Farben. — 1) Anilinroth oder Fuchsin (Azaleïn, Roseïn, Magenta, Solferino etc.), meist Rosalinhydrochlorat, färbt rosa bis dunkel carmoisin, ist in Wasser schwer oder kaum löslich, nicht löslich in Aether und Benzin, löslich in Weingeist, Essigsäurehydrat und in Flüssigkeiten, welche organische Säuren enthalten. Phosphorsäure macht die Farbe blasser, Salzsäure, verdünnte und Engl. Schwefelsäure entfärben. Aetzkali entfärbt (unter Abscheidung von Rosanilin) mehr oder weniger. Langsam entfärbend wirken Zinkmetall neben Salzsäure, ferner Zinnchlorür (Stannochlorid), Natronbisulfit, Kohle; Schwefelammonium verändert in Gelb oder bleicht. Reducirende Substanzen verwandeln Rosanilin in Leukanilin.

In Betreff der Werthbestimmung der violetten und rothen Anilinfarben ist dasselbe Verfahren, wie bei den blauen Anilinfarben S. 584 erwähnt ist, anzuwenden. Von *Hugo Schnitzer* wurde 1861 (Dingler's polyt. Journal) über diesen Gegenstand ein Exposé gegeben. Der Verf. nimmt den Fall an, dass eine Druckfabrik für Violett sich mit Vorliebe des in der That ausgezeichneten „Violettliqueur“ von *Knosp* in Stuttgart bediene, dass sie aber für Roth wieder dem „Roseïn“ von *Nestle, Andrae & Comp.* in London den Vorzug gebe, und legt diese beiden sich gleich bleibenden Handelsartikel seinen Untersuchungen zu Grunde, um danach alle übrigen, von anderen Fabriken zu verschiedenen Preisen ihm angebotenen Anilinfarben zu beurtheilen. Hierbei ist zunächst auf den jeweiligen Preis der als Norm gewählten Waare Rücksicht zu nehmen. Der Violettliqueur von *Knosp* soll z. B. gerade 11 Guld. pr. Zollpfund, das Roseïn von *Nestle* 3 Guld. pr. Zollpfund kosten, und diese

Farblösungen hätten sich so, wie sie gekauft werden, für den Zeugdruck als vortheilhaft erwiesen (für welchen sie nur noch mit Albumin verdickt zu werden brauchen). Nun wird man den sichersten Anhaltspunkt zur Werthbestimmung neu angebotener Anilinfarben darin finden, wenn man die Probelösungen der Muster von Violett auf 11 Guld. pr. Pfund und die vom Roth genau auf 3 Guld. pr. Pfund stellt. Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel: Es ist Jemandem ein Violett in fester Form zu 220 Guld. für das Pfund angeboten; um nun hiervon 1 Pfund Lösung auf 11 Guld. zu stellen, muss er aus 1 Pfd. festem Violett $= \frac{220}{11} = 20$ Pfd. Lösung machen, so dass also diese 20 Pfund Lösung den Werth von 220 Guld. repräsentiren, folglich 1 Pfund Lösung den zwanzigsten Theil oder 11 Guld. kosten. Zur Probe im Kleinen macht man, dem entsprechend, aus 1 Grm. festem Violett 20 Grm. Lösung. Der Werth des Lösungsmittels ist dabei nicht mit in Anschlag gebracht, kann aber, wo es wünschenswerth erscheint, ebenfalls in Rechnung gezogen werden.

Verdickt man nun die nach solcher Berechnung gemachten Lösungen von anderen Anilinfarben in gleicher Weise, wie die als normal angenommenen Farben, bedruckt ebenso gleiche Musterflecke mit denselben und lässt die Proben alle Proceduren der Druckfabrikation durchmachen, so wird man sich am Ende derselben, d. h. nach 34—36 Stunden, durch einen kurzen Ueberblick davon überzeugen, welche von den angebotenen Waaren im Vergleiche zu den Normalfarben die besten Resultate geliefert hat, und man wird hierdurch nicht nur Aufschluss über die Qualität, sondern auch über den wahren Geldwerth der Farben erhalten haben. Zeigt sich z. B., dass durch eine der Proben das Normalmuster noch übertroffen wird, so ist damit zugleich angedeutet, dass der Druckfabrikant Geld ersparen und bessere Producte erzielen wird, wenn er statt seines Normalmusters fortan mit der neuern, als vorzüglicher erkannten Farbe arbeitet. Zu seinen Proben kann er aber immerhin seine angenommenen Normalmuster als maassgebend beibehalten.

1) Corallin oder Phenylroth, Paeonin, Aurin, ist in Wasser unbedeutend löslich (mit rothgelber Farbe), leichter löslich in Aether (mit gelber Farbe), leicht löslich in Weingeist (mit gelbrother Farbe). Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure nuanciren gelb, Aetzammon färbt carmoisin, ebenso die fixen ätzenden und kohlensauren Alkalien, Kalkwasser, Bleiessig. Saure Zinn- und Thonerde-Salze färben gelb. — Natronbisulfit entfärbt.

2) Anilinroth (Fuchsin, Roseïn etc.) dient als Farbmaterial künstlicher Fruchtsäfte, Fruchtliqueure und Fruchtsyrupe von Himbeeren, Johannisbeeren, Gichtbeeren, Maulbeeren. Da das Anilinroth zu häufig Arsen enthält, so ist diese künstliche Färbung eine gesundheitsschädliche, ja es sind Vergiftungsfälle mit letalem Ausgange durch den Genuss solcher künstlich gefärbten Getränke bekannt geworden. Das reine Anilinroth scheint (?) nicht giftig zu sein. Die Prüfung geschieht (nach *Hager*) durch folgende Reactionen:

Echter Fruchtsaft oder Syrup:	Künstlich gefärbter Fruchtsaft oder Syrup:
Mit einem gleichen Volum 25proc. Salzsäure gemischt:	
Er bleibt roth oder wird lebhafter roth.	Er wird allmählig gelb oder orange oder fast farblos.
Mit gleichem Volum 10proc. oder einer entsprechenden Menge concentrirter Kalilauge oder Aetzammonflüssigkeit gemischt:	
Er wird violett mit einem Stich ins Grünliche oder blaugrün oder schmutzig rothgrün.	Er wird zuweilen anfangs rosa, dann gelblich und im Verlaufe von mehreren Minuten fast oder ganz farblos.
Mit gleichem Volum Sodalösung gemischt:	
Er wird lilafarben oder lilafarben-grünlich oder ganz grün.	Die Farbe bleibt unverändert, zuweilen um ein Weniges blässer.
Mit gleichem Vol. Bleiessig gemischt und aufgekocht:	
Es entsteht eine trübe bläulich-grüne oder grau-grünliche, nach dem Aufkochen meist olivengrüne Mischung.	Der rothe Farbenton wird nicht wesentlich verändert.

Anilinroth entzieht man jenen künstlich gefärbten Getränken durch Maceration mit Zephirwolle oder farblosem Seidenzeug, welche Anilinroth auf sich niederschlagen und beim Waschen mit Wasser diesen Farbstoff nicht abgeben.

Um den Arsengehalt in Anilinroth oder den damit gefärbten Säften nachzuweisen, wird das Pigment oder der durch Eindampfen concentrirte Fruchtsaft nach den Bd. I, S. 390 und 395 gemachten Angaben mit Kochsalz, Schwefelsäure (oder mit conc. Salzsäure) nebst etwas Eisenchlorür der Destillation unterworfen, und das in Wasser geleitete Destillat nach der Methode von *Marsh*, *Hager* etc. auf Arsen untersucht.

3) Carmin. Cochenille. Der Farbstoff der Cochenille ist die Carminsäure (Carmin), ein Glykosid, welches durch Säuren in Carminroth und Zucker gespalten wird. Carmin des Handels ist unreine Carminsäure und enthält Thonerde oder Zinnoxyd. Der Cochenillefarbstoff ist in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, wird durch Alkalien und Thonerdesulfat blau, durch Säuren, Zinnchlorür und Zinnchlorid gelb nuancirt, durch Natronsulfit nicht entfärbt, durch Bleiessig, Kupfersulfat violett gefällt. Die Cochenille ist häufig mit Wasser oder mit verschiedenen Mineralstoffen verfälscht, auch wohl theilweise ihres Farbstoffs beraubt. Im Handel unterscheidet man eine silbergraue, röthliche, braune, schwarze Cochenille. Die silbergraue ist oft durch Bestäuben mit Talk, Schwerspath, Kreide hergestellt. Die unechte Cochenille (Campechiana oder Granilla), auch der Cochenillestaub sind von geringem Werth, sogenannte Kuchencochenille und ammoniakalische Cochenille sind stets einer Verfälschung verdächtig. Verfälschungen der Cochenillekörner mit Bleikörnern, Bleistaub, Thonkörnchen, kleinen Steinchen kommen vor. Die Prüfung besteht darin, dass man (nach *Hager*)

in einen kurzen fingerweiten Reagircylinder 2,5 Grm. der gut durchschüttelten Cochenillekörner giebt und dann mit 4—5 CC. Chloroform durchschüttelt. Die echte Cochenille sammelt sich in der Ruhe am Niveau der Chloroformschicht, alle fremden mineralischen Stoffe sinken in dieser zu Boden (das spec. Gewicht guter Cochenille ist 1,22—1,26). Der normale Feuchtigkeitsgehalt beträgt 5—7 Proc. Die Farbstoffbestimmung geschieht sicher nach *Penny*'s Methode. 1,0 Grm. der gepulverten Cochenille wird mit 5,0 Grm. geschmolzenem Aetzkali, gelöst in 20 CC. destillirtem Wasser, eine Stunde digerirt, bis auf 100 CC. mit kaltem Wasser aufgefüllt und nun mit einer Lösung von 1,0 Grm. Ferridcyankalium in 199,5 CC. Wasser tropfenweise versetzt, bis bei wiederholtem Umschütteln die Purpurfarbe in gelbbraun übergegangen ist. Mit einer reinen Cochenille muss man den Titer des Ferridcyankaliums feststellen. Cochenillepräparate unterscheiden sich von Cochenillelacken dadurch, dass diese letzteren an Wasser keinen Farbstoff abgeben, also ein farbloses Filtrat liefern. — Carmin ist nicht selten mit Mineralstoffen (Zinnober), und Stärke verfälscht, welche beim Digeriren in 5proc. Aetzammon ungelöst zurückbleiben. — Von anderen ähnlichen Farbstoffen unterscheidet sich der Cochenillefarbstoff dadurch, dass er durch Natronbisulfit nicht entfärbt oder gebleicht und mit Kalkwasser erwärmt violett wird.

4) Krapp. Garancin. Alizarin. Krapppulver ist bräunlichroth oder bräunlich-gelb, Garancin ist dunkler an Farbe. Alizarin (künstliches) in Pulver- oder Teigform ist gelb. Diese Farbmaterialien geben Krapprosa, Krapproth, Türkischroth, Krapplack. Krapp kommt in verschiedenen Handelssorten vor, wie Holländischer, Schlesischer, Oesterreichischer, Elsässischer, Pfälzer, Avignon- oder Französischer Krapp, Palud-Krapp etc. Krapppräparate sind raffinirter Krapp, Krappblumen, Garancin (mit Schwefelsäure behandelter Krapp), Garanceux (Garancin aus Krapprückständen), Krappextrakt.

Diese Krappfarbmaterialen sind von verschiedenem Farbstoffgehalt, oft auch verfälscht (mit Farbehölzern). Besteht die Verfälschung in Substanzen, welche nicht frei von Gerbsäure sind, so lässt sie sich nach *Pernod* in folgender Weise erkennen. Man tränkt weisses Papier mit Eisenoxydulsulfatlösung, lässt es trocknen, nässt es dann mit starkem Weingeist und bestreut es alsbald mit dem betreffenden Krapp. Reiner Krapp färbt hier nur hellbraun, fremde Hölzer, welche Gerbstoff enthalten, schwarzblau. Zur Entdeckung von Brasilienholz, Campecheholz, Gelbholz etc. empfiehlt *Pernod* ein Stück weisses Papier eine Minute lang in eine aus 10 Th. Zinn, 25 Th. Salpetersäure und 55 Th. Salzsäure bereitete Lösung zu tauchen, das Papier auf einer Glasplatte auszubreiten und von dem zu untersuchenden Krapp darauf zu streuen. Nach einer halben Stunde findet man carmoisinrothe Punkte durch Brasilienholz, violette Punkte durch Campecheholz, gelbe Punkte durch Gelbholz, blassgelbliche Punkte durch Krapp erzeugt. Der von mineralischen Stoffen freie Krapp liefert kaum 10 Proc. (6—9 Proc.) Asche. Der Feuchtigkeitsgehalt lufttrocknen Krapps geht nicht über 10 Proc. hinaus, was der Krapp davon mehr enthält, ist als künstliche Beschwerung anzusehen. Das Maass der Färbe-

kraft des Krapps lässt sich annähernd durch Probefärben oder colorimetrisch ermitteln. Nach *Hannes* verfährt man in folgender Weise: Von zwei Krappsorten, A und B, bestimmt man durch Trocknen im Wasserbade den Feuchtigkeitsgehalt und verwandelt sie in ein höchst feines Pulver, von welchem man aus je 1,0 Gm. durch 15stündige Maceration in verschlossenem Glase verschiedene Farbebrühen herstellt und zwar *a*) aus 1,0 Grm. Krapp mit 2,3 Grm. Aetzkalilauge von 1,33 spec. Gew. und 10 CC. destill. Wasser, *b*) mit 2,3 Grm. Potaschenlösung von 1,33 spec. Gew. und 10 CC. destill. Wasser, *c*) mit 2,3 Grm. 10proc. Aetzammon und 10 CC. destill. Wasser. Nach der Maceration wird jede Flüssigkeit mit destill. Wasser auf 300 CC. gebracht, filtrirt und dann in einer Bürette mit CC.-Theilung auf Farbenintensität geprüft. Hatten 2,42 Grm. Krapp A beim Trocknen 2,11 Grm. Rückstand, 3,1 Grm. Krapp B 2,25 Grm. hinterlassen und mussten 15 CC. Krapp-A-Filtrat mit Pottasche noch mit 10 CC. Wasser verdünnt werden, um die Farbennuance des entsprechenden Krapp-B-Filtrats zu erlangen, mussten ferner 15 CC. des kalihaltigen Filtrats mit 9,8 CC. Wasser, und des ammoniakalischen Filtrats mit 9,6 CC. Wasser verdünnt werden, behufs Herstellung der Nuance der Brühen von Krapp B, so ist das Mittel aus den 3 Verdünnungen $\frac{3 \times 15 + 10 + 9{,}8 + 9{,}6}{3} = 24{,}8$.
War daher der Werth von Krapp B = 15, so ist er von Krapp A = 24,8 ohne Rücksicht auf den Wassergehalt, denn mit diesem letzteren in Vergleich gestellt, ergiebt sich für den Krapp B ein Farbevermögen von 10,8, für Krapp A ein solches von 21,6

$$\text{Krapp B:} \quad \frac{2{,}25 \times 100}{3{,}10} = 72{,}58 \qquad \frac{72{,}58 \times 15}{100} = 10{,}887$$

$$\text{Krapp A:} \quad \frac{2{,}11 \times 100}{2{,}42} = 87{,}23 \qquad \frac{87{,}23 \times 24{,}8}{100} = 21{,}633$$

Der Krappfarbstoff wird von Thonerdesulfatlösung leicht und vollständig aufgenommen. Die Lösung ist roth mit goldgrünem Reflex. — 5) Kermesbeeren enthalten ein dem Cochenilleroth verwandten Farbstoff, nur die in den Farbbrühen durch Bleiessig und Kupfersulfat erzeugten Niederschläge sind schmutzigroth. Die wässrige Abkochung hat eine braungelbe Farbe. — 6) Lakdye (Färberlack) enthält einen dem Cochenilleroth gleichen Farbstoff. Er giebt an kochendes Wasser nur eine unbedeutende Menge, an ammoniakalische Flüssigkeiten mehr Farbstoff ab. Salzsäure löst den Farbstoff mit rothgelber Farbe. Thonerdesulfatlösung entzieht den Farbstoff völlig, welcher aus dieser Lösung durch Aetzammon wiederum fast vollständig gefällt wird. Mit Barytwasser digerirt wird dieser nicht gefärbt (dagegen färben Cochenille und Kermes das Barytwasser). In einer für gut ausgegebenen Sorte Lakdye fand Stein 17,4 Proc. Farbstoff und 38,4 Aschentheile. — 7) Rothhölzer wie Fernambuk- oder Brasilienholz, Costaricaholz, Japanholz etc., ferner Rothholzextrakt. Das in den genannten Farbmaterialien vorhandene Pigment (Brasilin) ist in Wasser, Weingeist, Aether löslich, unlöslich in weingeistfreiem Chloroform. Die Abkochung ist im durchfallenden

Lichte gelbroth, im reflectirten Lichte goldgrün, wird durch Alkalien blau nuancirt, von Salzsäure johannisbeerfarben, von verdünnter Schwefelsäure dunkel rosa gefärbt, dagegen setzen Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure die Farbe in Gelb um. Natronbisulfit bleicht schnell. Thonerdesulfatlösung extrahirt den Farbstoff leicht, welcher durch Ammoncarbonat wieder vollständig abgeschieden wird. Die obenbenannten Rothhölzer liefern für die Zeugfaser unechte Farben. Der daraus bereitete Florentinerlack oder Wienerlack, welcher in der Malerei Anwendung findet, ist nicht selten mit arsenhaltigem Anilinroth verfälscht. — Im rothen Sandelholz und Gambaholz (*Camwood*) ist das hauptsächlichste Pigment die Santelsäure. Diese ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, Chloroform. Die Chloroformlösung ist von gelber Farbe mit grünem Reflex. Sie ist ferner unlöslich in Petroläther, aber löslich in Natroncarbonatlösung mit himbeerrother Farbe and aus dieser Lösung durch Schwefelsäure mit carminrother Farbe fällbar. Chloroform nimmt aus dem rothen Sandelholz circa 10 Proc. auf, und Weingeist entzieht dem mit Chloroform behandelten Holze weitere 30 Proc. eines in dünnen Schichten dunkel orangefarbenes, in dicken Schichten dunkelrothes Harz, welches vom Aether mit orangegelber Farbe gelöst wird, in Petroläther unlöslich ist. Natronbisulfit bleicht den Farbstoff des Sandelholzes, wie überhaupt den Farbstoff der Rothhölzer, Anilinroth, Corallin und Saflor. — 8) Orseille, Persio, Orseilleextract, Orseillepurpur kommen theils als Pulver, theils breiförmig in den Handel. Der hauptsächlichste Farbstoff derselben ist das Orceïn. Es ist in Wasser nur wenig löslich, aber leicht löslich in Weingeist mit gelbrother, in Aetzammon mit Purpurfarbe, in Aetzalkalilauge mit violettrother Farbe. Durch Natronbisulfit wird der Orseillefarbstoff (ebenso wie Cochenille, Lakdye, Kermes, Safranin) nicht gebleicht. Orseille färbt die Zeugfaser unecht. — 9) Saflor enthält einen in Wasser fast unlöslichen rothen Farbstoff (Carthamin), begleitet von einem in Wasser löslichen gelben Farbstoff. Der rothe Farbstoff ist in Weingeist und in Aether wenig, leicht löslich aber mit gelber Farbe oder farblos in alkalischen Flüssigkeiten. Aus letzterer Lösung wird er durch Citronensäure rosa ausgefällt. Verdünnte Essigsäure löst ihn mit röthlicher, concentrirte Essigsäure und die Mineralsäuren, auch die Chloride des Zinns, mit gelber Farbe. Thonerdesulfatlösung nimmt ihn dunkelrosafarben auf und Aetzammon fällt ihn daraus vollständig als fleischfarbenen Lack. Durch Natronbisulfit wird er gebleicht. Mit Saflor wird Zeug rosa oder fleischroth gefärbt, die Farbe ist aber unecht. — 10) Safranin löst sich in Wasser mit gelbrother, in Weingeist mit rothgelber, im reflectirten Licht goldgrüner Farbe. Die Farbe der weingeistigen Lösung geht durch Verdünnen mit mehr Weingeist in Carmoisin, auf Zusatz concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in Violettblau und darauf auf Zusatz von Wasser in Carmoisin über. Lösungen von Aetzkali, Natronbisulfit, Thonerdesulfat sind ohne Einwirkung. Zinnchlorür fällt es als gelbbraunen Niederschlag und die Flüssigkeit entfärbt sich an der Oberfläche, wo sie mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, rosa. Die Färbung auf

der Zeugfaser mit Safranin ist nicht echt. — 11) **Chromroth** (**Bleisubchromat**). Vergl. Bd. I, S. 168 und 169. — 12) **Mennige.** Vergl. Bd. I, S. 258. — 13) **Englischroth, Todtenkopf, Eisenmennige etc.** Vergl. Bd. I, S. 188. — 14) **Zinnober.** Vergl. Bd. I, S. 811.

Violette Farben. — Violette Anilinfarben. Vom Anilinviolett giebt es ein in Weingeist und ein in Wasser lösliches Violett. Letzteres ist das sogenannte Neuviolett. Es ist in kochendem Wasser unbedeutend löslich und färbt dasselbe rosa, Weingeist löst leicht. Die Lösung wird durch Salzsäure blau nuancirt. Schwefelammonium bleicht, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure entsteht blaue Färbung. Aetzammon in starkem Ueberschuss und bei längerer Einwirkung bleicht bis zur Farblosigkeit, überschüssige Salzsäure erzeugt dann aber Hellblau. Aetzalkali verändert die Farbe allmählig in braungelb, die Carbonate der Alkalien in Rosa. Durch Zusatz überschüssiger Salzsäure tritt in allen diesen Fällen Blaufärbung ein. — *Hoffmann*'s Violett oder Patentviolett ist löslicher in kochendem Wasser. Schwefelammonium verändert die Farbe in Braunroth und Salzsäure regenerirt das Violett. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien in verdünnter Lösung sind ohne merklichen Einfluss. Verdünnte Salzsäure löst mit gelb grünlicher Farbe (den gefärbten Stoff blau lassend) und verdünnte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. — *Perkin*'s Violett unterscheidet sich dadurch, dass es von warmer verdünnter Salzsäure wenig und bläulich-rosa, von warmer verdünnter Schwefelsäure wenig und grünbläulich gelöst wird. Schwefelammonium färbt erst braunroth und macht allmählig blässer, gefärbter Stoff wird nach dem Auswaschen mit Wasser wieder violett. Alkalien in verdünnter Lösung wirken nicht merklich verändernd.

Alkannaroth, der Farbstoff der Rinde der Alkannawurzel ist in Weingeist, Aether, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, den Oelen leicht löslich, fast unlöslich in heissem, nicht löslich in kaltem Wasser. Verdünnte Aetzkalilauge löst mit blauer Farbe. Säuren fällen aus dieser Lösung den Farbstoff. Die weingeistige Lösung wird durch Alkalien in Dunkelblau gefärbt. Natronbisulfit bleicht nicht.

Violett verschiedener Nuancirung entsteht aus Indigcarmin mit rothen Farben. Der Beisatz von Indigcarmin lässt sich gewöhnlich durch Natroncarbonatlösung ausziehen.

Gelbe Farben. — **Gelbholz** (**Stammholz von *Morus tinctoria* L.**) **oder Gelbholzextract enthalten Morin und Moringerbsäure, zwei Farbstoffe, von welchen ersterer schwer, letzterer leicht in Wasser, beide aber sehr leicht in alkalischem Wasser löslich sind. Weingeist, Aether, Essigsäure lösen ebenfalls leicht. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Thonerdeacetatlösung. Die Lösung des Morins und der unreinen Moringerbsäure (wegen Gehalts an Morin) zeigt noch in 100,000facher Verdünnung nach Zusatz von Thonerdeacetat eine blaugrüne Fluorescenz, welche aber durch Alkali, Salzsäure, Schwefligsäure, nicht aber durch Erhitzen zerstört wird. — Quercitron (Rinde der Färbereiche) enthält**

einen gelben Farbstoff, Quercitrin, welcher in Wasser wenig, leicht aber in Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten löslich ist.

Orleans (das Mark der Früchte von *Bixa orellana*) enthält einen gelben Farbstoff, Bixin genannt, welcher in Wasser unlöslich, in Aether (350 Th.), Chloroform (1000 Th.) und Schwefelkohlenstoff (3500 Th.) wenig, in Weingeist und alkalischer wässriger Flüssigkeit leicht löslich ist. Eine geringe Menge des Farbstoffs, auf einer Porcellanfläche ausgestrichen und mit Engl. Schwefelsäure (1,830 spec. Gew.) benetzt, schäumt auf und färbt sich blau. Giebt die Orleansmasse mit der Schwefelsäure ein reines Blau, so ist sie von guter Beschaffenheit. Aehnlich verhalten sich die gelben Pigmente des Safrans und der Chinesischen Gelbschoten, welche aber in Wasser mit gelber Farbe löslich sind. Nach *Stein* wird Bixin durch Bleiacetat orangeroth, durch Quecksilberchlorid gelb, durch Eisenchlorid braun, durch Kupferacetat braungelb gefällt, durch Chlor entfärbt, durch verdünnte Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nicht zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure (1,825 — 1,830 spec. Gew.) tiefblau, durch rauchende Salpetersäure erst blau, dann grün, grüngelb und gelb gefärbt und in Oxalsäure verwandelt.

Ueber die Färbung der Speisen mit Orleans vergl. unter Curcuma.

Nanking, Rostgelb, enthält Eisenoxyd, wird durch Ammon nicht verändert. Zuerst mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit Ferrocyankalium gemischt, geht es in Blau über.

Curcuma enthält einen gelben Farbstoff, Curcumin, welcher in alkalischer Flüssigkeit, Weingeist und Chloroform leicht, in Benzin und Schwefelkohlenstoff weniger leicht, aber auch in Wasser etwas löslich ist. Aus der alkalischen (braunrothen) Lösung wird der Farbstoff durch Säuren wieder abgeschieden. Die wässrige Lösung wird durch Alkali, nicht durch Salzsäure gebräunt, die weingeistige (concentrirte) Lösung wird dagegen sowohl durch Alkali, als auch durch eine reichliche Menge Salzsäure gebräunt. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung färbt sich auf Zusatz von Borsäure roth (Roseocurcumin). Wird dagegen die weingeistige Lösung mit Boraxlösung versetzt, so tritt Bräunung ein, welche auch beim Ansäuren mit Salzsäure nicht verschwindet. Das mit Curcuma getränkte Papier wird durch Borsäurelösung geröthet, durch alkalische Lösungen braunroth, beim Trocknen mit einem Stich violett nuancirt. Das durch Alkali gebräunte Papier wird durch Säuren wieder gelb (bei Abwesenheit von Borsäure).

Nach den Untersuchungen von *F. W. Daube* und *Suida* lässt sich das Curcumin nur durch Steinkohlenbenzin von 80 — 90° Siedepunkt im reineren Zustande des Curcuma entziehen. 1 Th. Curcumin bedarf 2000 Th. dieses Benzins zur Lösung. Das aus dem verdampfenden Benzin abgeschiedene Curcumin nahmen sie mit kaltem Weingeist auf und fällten es nach der Filtration mit Bleiacetat. Den ziegelrothen Niederschlag zersetzten sie mit Schwefelwasserstoff, entzogen dem Schwefelblei den Farbstoff mit siedendem Weingeist und verdunsteten die weingeistige Lösung. Das Curcumin hatte einen vanilleartigen Geruch und war krystallisirt. Es zeigte in seiner Lösung die Fluorescenzerscheinungen der Curcumatinctur

lebendiger. Lässt man mittelst einer Convexlinse einen Bündel Sonnenstrahlen auf die Oberfläche der Curcuminlösung fallen, so beobachtet man einen brillanten grünen Lichtkegel. Curcumin ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser nur spurenweise löslich, von Weingeist wird es leicht gelöst, aus dieser Lösung aber durch Wasser schwefelgelb gefällt. Die mit reinem Curcumin erzeugten Farbenreactionen sind lebendiger und eleganter als mit Curcumatinktur. Die Alkalien färben braunroth, verdünnte Säuren regeneriren das Gelb. Das mit Curcumin getränkte Papier wird durch alkalische Flüssigkeiten braunroth, beim Trocknen violett, durch verdünnte Säuren wieder gelb. Borsäurelösung färbt es orangeroth, welche Farbe jedoch erst beim Trocknen des Papiers hervortritt. Verdünnte Säuren bewirken dann nur ein Dunklerwerden des Orangerothes, aber verdünnte Alkalien verändern es in Blau.

Curcuma und Orleans werden in schwach alkalischer Lösung zum Färben von Käse und Butter verwendet, es genügen aber schon sehr kleine Mengen dieser Pigmente, um grosse Mengen Käse und Butter zu färben. Aus dem Käse extrahirt man den Farbstoff mit Chloroform, aus der Butter mit dünner Sodalösung, und schüttelt die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit mit Chloroform aus. Sonnenlicht bleicht beide Pigmente.

Safran, *Crocus*, enthält einen gelben Farbstoff, Crocin, welcher wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, wenig in Chloroform und Aether, leicht in wässrigem Weingeist, Petroläther, fetten und flüchtigen Oelen löslich ist. Alkalische Flüssigkeiten lösen den Farbstoff mit gelber Farbe, Säuren scheiden ihn aus dieser Lösung wieder ab. Die wässrige und weingeistige Lösung oder der Verdampfungsrückstand aus der weingeistigen Lösung wird durch concentrirte Schwefelsäure (1,830 spec. Gew.) blau gefärbt, welche Färbung später in Violett übergeht. Die blaue Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure geben Orleans und die Chinesischen Gelbschoten (von *Gardenia grandiflora*). Die wässrige Lösung des Safrangelbs wird durch Kalk- und Barytwasser gelb, durch Bleiessig roth, durch Kupfersulfat grün gefällt. Sonnenlicht bleicht das Safrangelb.

Anilingelb oder aus Anilin dargestellte gelbe Farbstoffe. — Ueber Pikrinsäure vergl. Bd. II, S. 139. — Das Anilingelb in seinen verschiedenen Arten giebt sehr verschiedene Reactionen. Im Allgemeinen werden diese gelben Pigmente nicht durch Chlor gebleicht, durch Alkalilösungen nicht braun oder braunroth gefärbt. Die in Natroncarbonatlösung gelösten werden durch einen Ueberschuss Salzsäure mehr oder weniger entfärbt. Die weingeistige Lösung giebt auf Zusatz von conc. Schwefelsäure keine auffallende Farbenreaction, die gelbe Farbe aber verblasst, dann auf Zusatz von überschüssigem Aetzalkali wird das gelbe Pigment regenerirt. Nach *Stein* verändert das Gelb des Chrysanilins in Rothbraun, das Anilingelb von *Schiff* (krystallisirtes) in Dunkelrosa, des Anilinorange in Schwefelgelb, des Saffransurrogats in Blassgrün, des Martinsgelb in blassgelb. Zinalin wird durch Salpetersäure nicht verändert. Die gelben Anilinpigmente, in welchen Pikrinsäure oder Derivate derselben vertreten sind, z. B. Victoriagelb, werden in ihrer heissen Lösung durch Cyankalium meist eine tiefpurpurfarbene

Reaction geben (Isoparpursäure). Victoriagelb ist in Aether, Weingeist, Chloroform, Petroläther und heissem Wasser löslich.

Schüttgelb, bereitet durch Fällung alaunhaltiger Abkochungen gelber vegetabilischer Farben mittelst Kreide, wird durch Alkalien gebräunt, von Säuren unter Aufbrausen zersetzt und hinterlässt beim Glühen eine Thonerde und Kalkerde enthaltende Asche.

Gummiguttgelb. Vergl. Bd. II, S. 265.

Indischgelb, *Purrée*, *Jaune Indien*, wird durch Alkali zum Theil nur dunkler gelb gelöst, durch Salzsäure in Strohgelb verwandelt. Die Asche besteht zum Theil aus Magnesia.

Ultramaringelb, Gelbin, ist Barytchromat.

Chromgelb, Chromorange, Gothaer-, Leipziger-, Hamburger-, Cölner-, Pariser-, Kaiser-, Neu-Gelb, in verschiedenen Nuancen von Gelb mit Roth ist Bleichromat, rein oder mit verschiedenem Gehalt an Barytsulfat oder Bleiweiss.

Kasselergelb, Mineralgelb, Turnersgelb, Veronesergelb ist Bleisubchlorid.

Neapelgelb, Neapolitanische Erde, ist Bleisubantimoniat. Vergl. Bd. I, S. 375.

Auripigment, Operment, Königsgelb, Chinesischgelb, Spanischgelb, ist Schwefelarsen. Vergl. Bd. I, S. 423.

Gelb auf der Zeugfaser. Krappgelb (Krapp mit Zinnbeize) ist das echteste Gelb, am wenigsten echt sind Orleans, Curcuma, Fisetholzgelb, welche vom Licht leicht gebleicht werden. Um zu erfahren, ob ein Gelb auf der Zeugfaser waschecht sei, soll man diese erst mit Wasser, dann mit Weingeist und zuletzt mit Kalkwasser auskochen. Färben sich Wasser und Weingeist gelb, Kalkwasser röthlich, wobei sich die Zeugfaser bräunlichroth färbt, so ist das Gelb nicht waschecht (*Stein*).

Grüne Farben sind meist Gemische aus Blau und Gelb.

Anilingrün giebt es zwei Arten, sogenanntes Aldehydgrün und Jodgrün. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure verändern, besonders beim Erwärmen, das Grün in Gelbgrün oder Gelb. Aetzalkali macht blass und erzeugt eine rothgelbe Farbe, Aetzammon entfärbt anfangs, es stellt sich aber nach einiger Zeit eine rothgelbe Färbung ein. Durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure wird zwar ein Grün, aber von geringerer Reinheit, wieder hergestellt. Schwefelammonium entfärbt oder macht blass. Das eine und das andere Grün geben an Benzin und Chloroform nichts Lösliches ab. Gemische aus Anilinblau oder Anilinviolett und Pikrinsäure würden an genannte Lösungsmittel Farbe abgeben.

Saftgrün, Blasengrün, Seegrün, Thonerde enthaltender, eingedickter Saft der Kreuzdornbeeren. Es wird durch Alkali bräunlich grün, durch Salzsäure rothbraun.

Grün aus Gelbholz oder Quercitron wird durch Fällung von Kupfervitriollösung in der gelben Farbbrühe mittelst Alkalis dargestellt,

enthält daher Kupferoxyd. Aetzalkali entzieht den Farbstoff unter Abscheidung von Kupferoxyd.

Guignets Grün ist Chromoxyd, wird durch Aetzalkali nicht verändert, durch Salzsäure grün gelöst. Grün aus einem Gemisch von Chromgelb und Berlinerblau wird durch Aetzalkali gelb gefärbt.

Bremergrün, Berggrün, Braunschweigergrün, Grünspan enthalten Kupferoxyd. Vergl. Bd. I, S. 343, 344.

Scheele'sches Grün, Mineralgrün, Schwedischgrün, Schweinfurtergrün, Englischgrün, Neuwiedergrün, Kaisergrün, Maigrün, Moosgün etc. enthalten Kupferarsenit.

Grüner Zinnober ist ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau.

Mangangrün, Kasslergrün. Vergl. Bd. I, S. 221.

Rinmannsgrün enthält Kobaltoxydul und Zinkoxyd. Vergl. Bd. I. S. 205.

Grünerde, Steingrün, Böhmische Erde, Französischgrün, enthält Eisenoxyduloxydsilicat und Magnesia.

Lokao, Chinesischgrün, aus einer Rhamnusart bereitet, wird von verdünnter Aetzkalilösung kaum verändert, auch nicht durch Citronensäure, und von Chlorwasser schwierig gebleicht.

Grün auf der Zeugfaser ist als waschecht zu erachten, wenn es beim Kochen in verdüntem Weingeist von diesem weder mit grüner, noch blauer, noch gelber Farbe, von Salzsäure weder roth noch blau gelöst wird und sich gegen Natroncarbonatlösung indifferent verhält.

Braune Farben. — Anilinbraun wird von Aetzammon, auch von verdünnter Aetznatronlauge, entfärbt oder in schmutziges Gelb verwandelt. Salzsäure löst zum Theil mit gelber Farbe. Eisessig löst vollständig, welche Lösung im durchfallenden Licht gelbroth erscheint, im reflectirten Lichte einen goldgrünen Reflex zeigt. Weingeist löst unvollständig.

Phenylbraun ist in Wasser mit bräunlichrother, in Weingeist mit dunkelbraunrother Farbe löslich. Eisessig löst theilweise, und die Lösung ist ohne Reflex. Salzsäure und Aetzammon lösen rothbraun. Naphthylbraun löst sich wenig in Wasser und Weingeist mit fuchsinartiger Farbe, in Salzsäure rothgelb. Aetzammon macht blasser und verändert das Braun in Gelb.

Catechu mit Kupfer- oder Eisenbeize oder mit Kalichromat. Wasser und Weingeist lösen kaum, Eisessig löst mit gelber Farbe. Chlor wirkt nur langsam entfärbend. Die Asche enthält Eisen- oder Chromoxyd. Citronensäure wirkt mitunter nur etwas aufhellend.

Krappbraun wird durch Salzsäure roth oder orange, Ammon regenerirt das Braun. Die Asche enthält Eisenoxyd und Thonerde.

Manganbraun, mineralischer Bister, Wad, enthält Manganoxyd.

Umbra ist Thon, welcher Eisenoxyd, Manganoxyd und bituminöse Stoffe enthält.

Kesselbraun, Spanischbraun, Van-Dyksbraun, Cöllnische Umbra ist eine thonhaltige Braunkohle.

Braun aus Küpenblau, Gelbholz und Cochenille oder aus Indigcarmin und Fuchsin, oder Krapp und Gelbholz.

Braun auf der Zeugfaser ist waschecht, wenn warmes Wasser und Weingeist unbedeutend oder kaum gefärbt werden und verdünnte Aetzkalilösung nicht heller oder gelb macht.

Schwarze Farben sind meist durch Mischung anderer Farben oder aus Eisensalzen und Gerbstoff erzeugt. — Anilinschwarz färbt Wasser nur rosa, welche Farbe durch Aetznatron beseitigt wird. Weingeist löst mit braunrother Farbe, welche nicht durch Aetznatron, aber durch Schwefelammonium gebleicht wird. Warmer Eisessig löst purpurroth, Chloroform braungelb. Natronbisulfit wirkt nicht entfärbend.

Chromschwarz aus Blauholz (Campecheholz) und Kalichromat componirt. Wasser und Weingeist lösen kaum Spuren. Eisessig und verdünnte Mineralsäuren lösen theilweise und färben sich gelb bis gelbroth. Chlor setzt in Braun um. Natronbisulfit wirkt bleichend.

Schwarz durch Composition wird unter Beihilfe von Eisen- und Kupfersalzbeizen erzeugt aus: Galläpfeln, Blauholz, Schmack- oder Küpenblau, Blauholz, Gelbholz — oder aus Blauholz und Gelbholz oder Quercitron. Einen oder den anderen Farbstoff kann man durch Weingeist, Chloroform etc. extrahiren, in einigen Fällen wird aber die Umsetzung des Eisens oder Kupfers in Schwefelmetall nothwendig, wozu eine Digestion mit Schwefelwasserstoffwasser, versetzt mit sehr kleinen Mengen Schwefelammonium, ausreichen. Zum Nachweise des Gerbstoffes darf man keine alkalische Lösungen einwirken lassen, welche auf Gerbsäuren zersetzend einwirken würden. Man digerirt oder versetzt mit einer genügenden Menge Ferrocyankaliumlösung, säuert mit einer sehr geringen Menge Phosphorsäure an, trocknet im Wasserbade ein und extrahirt unter Digestion mit Weingeist. Der Auszug eingedampft und mit Wasser aufgenommen, wird mit Eisensalzen, Kalibichromat, Bleiacetat etc. auf sein Herkommen und seine Beschaffenheit geprüft. Vergl. auch unter Gallussäure, und Gerbmaterialien, Bd. II, S. 110, 111 u. f. Ist das Schwarz eine Composition aus Cyaneisenblau oder enthält es diese Verbindung, so ist zu dessen Nachweis eine Digestion mit dünner Aetznatronlauge erforderlich. Vergl. Bd. I, S. 199 u. f.

Russ ist feinzertheilte Kohle und verhält sich gegen Salzsäure und Alkali nicht nur indifferent, sondern giebt auch nur Spuren Asche aus.

Frankfurter Schwarz ist Kohle aus Weinreben und Weintrebern.

Beinschwarz, Spodium, Elfenbein, besteht aus Kohle und Knochenerde. Vergl. Bd. II, S. 12.

Graphit, Wasserblei, Reissblei, verhält sich indifferent gegen Säuren und Aetzalkalien. Mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, entwickeln sich kaum Spuren Schwefligsäuregas.

Tinten. Schriftfälschung. Die Unterscheidung verschiedener Tinten und die Bestimmung der Art der Tinte wird nicht selten von dem Chemiker gefordert, besonders in den Fällen, wo Fälschungen von Schriftstücken nachzuweisen sind. Vergl. auch unter Schriftfälschungen.

Die gebräuchlichsten schwarzen Tinten sind bereitet aus: — 1) Galläpfelgerbsäure (Galläpfeln), Eisenvitriol, Arabischem Gummi, Wasser (mitunter auch Essig oder Holzessig). Diese Tinte nennt man gewöhnlich Gallustinte. — 2) Alizarintinte wird wie die Gallustinte bereitet, erhält aber noch einen Zusatz von Indigcarmin oder einer Lösung von Eisen in einer Lösung von Indigo in Schwefelsäure. — 3) Gallustinte mit Blauholz wird wie die Gallustinte bereitet, statt des Wassers aber eine Abkochung von Blauholz verwendet. — 3) Blauholztinte (mit Kalichromat), bereitet aus 1000 Theilen Blauholzabkochung und 1 Th. Kalichromat. — 4) Unbekannte Tinten, wie solche unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden und meist aus Blauholzbrühen mit verschiedenen Salzen (z. B. Kupferchlorid) versetzt bereitet sind. — 5) Copirtinten bestehen meist aus vorbenannten Tinten mit Glycerin- und Zuckerzusatz oder sind aus Blauholzextractlösung mit Zusatz von Alaun, Kupfervitriol, Glycerin, Indigcarmin etc. bereitet. — 6) Anilintinten, Tinten aus Anilinpigmenten bereitet.

Es ist oft wesentlich, die Zusammensetzung dieser allgemein gebräuchlichen Tinten zu kennen und bei der Untersuchung vermuthlicher Schriftverfälschungen zu beachten.

Die Prüfung einer Schrift erfordert alle Vorsicht, weil oft nur ein geschriebener Buchstabe, ein einfacher Strich das Verfälschungsobject bildet und von diesem Strich nachgewiesen werden soll, ob er mit anderer Tinte als die übrige Schrift gemacht worden ist. Ja es soll zuweilen selbst der Nachweis geliefert werden, ob ein Schriftzeichen der übrigen Schrift gegenüber jüngeren Datums ist.

Wo es sich um wichtige Documente handelt, besonders aber in allen forensischen Fällen, ist es rathsam, von der Schrift, oder von der verdächtigen Stelle der Schrift, eine photographische Copie nehmen zu lassen.

Bei Beginn der Untersuchung wird man zunächt die Loupe oder ein Vergrösserungsglas heranziehen. Um zu erkennen, ob mehrere neben einander liegende Schriftzüge mit derselben Tinte ausgeführt sind, betrachtet man dieselben — 1) mit einem Vergrösserungsglase im reflectirten Lichte, um eine Abweichung in der Farbe oder dem Glanze oder der Dicke der Tintenschicht zu constatiren. Manche Tinte auf schlechtem Papier löscht, a. h. die Schriftzüge damit umziehen sich mit einem blasseren Rande, dndere Tinten, welche z. B. reichlich Gummi enthalten, haben diese Eigenschaft nicht. Die Loupe giebt diesen Umstand leicht zu erkennen, es darf aber nicht übersehen werden, dass manches Papier schlecht geleimt ist und einzelne Stellen hat, die zu wenig geleimt sind und daher löschen. Eine gummireiche Tinte oder eine durch Verdunstung im Tintenfasse concentrirte Tinte giebt einen glänzenderen, auch wohl dickeren Strich. Manche Tinte dringt tiefer in das Papier ein, so dass der Schriftzug auf der Rückseite des Papiers zu erkennen ist oder mit der Loupe erkannt werden kann. An der Stelle, wo sich Schriftzüge kreuzen und diese Schriftzüge zu verschiedenen Zeiten oder mit verschiedenen Tinten gemacht sind, lässt sich mit Hilfe der Loupe oft erkennen, welcher Schriftzug unter oder auf dem anderen liegt, also zuerst oder zuletzt gemacht ist.

Wird es nothwendig, hier das Mikroskop in Anwendung zu bringen, so wähle man eine höchstens 10-fache Linearvergrösserung und eine seitlich angebrachte Beleuchtungslinse. — 2) Nun schreitet man zu Reagentien. Mit einer weichen (geschnittenen) Gänsefeder, welche in *a*) Oxalsäurelösung (1 Säure, 15 Wasser) getaucht wurde, macht man einige Querstriche durch die breiteren und schmäleren Stellen der Schriftzüge und beobachtet nach dem Trocknen mit blossem Auge und mit der Loupe. Bei eisenhaltiger Tinte wird jedenfalls eine Bleichung oder ein Blasserwerden eintreten, bei frischen Schriftzügen schneller, bei alten Schriftzügen später. Frische, einen oder zwei Tage alte Schriftzüge von Gallustinte verschwinden unter der Oxalsäure leicht oder werden sehr hellgrau, bei älterer Schrift nur etwas blasser oder grau, ebenso bei Gallustinte mit Blauholz; die Schriftzüge mit Alizarintinte werden durch Oxalsäurelösung bläulich oder blau, mit Blauholztinten gemachte Schriftzüge aber orangeroth, himbeerroth oder braunroth. Anilintinte wird nicht wesentlich verändert. — *b*) Hierauf taucht man eine Gänsefeder in 12,5procentige Salzsäure, macht wie vorhin Striche durch einzelne Theile der Schrift und lässt ohne Wärmeanwendung trocknen. Schriftzüge mit Gallustinte werden, wenn sie nicht über einen Tag alt sind, gelb, ältere gelblichgrau, solche mit blauholzhaltiger Gallustinte röthlich oder röthlich grau, mit Alizarintinte gemachte Züge grünlich, Blauholztinten mehr oder weniger roth; Anilintinte wird mehr oder weniger röthlich- oder braungrau. — In feuchter ammoniakalischer Luft oder beim Ueberstreichen mit Aetzammon werden die durch Säuren in der Farbe veränderten Stellen der Schriftzüge dunkler (selbst schwarzviolett, wie bei den Blauholztinten), zuweilen mit verschwommenen Conturen, aber am wenigsten oder nicht dunkler werden die von den Säuren gebleichten Stellen der mit Gallustinte gemachten Schriftzüge.

Behufs der Unterscheidung des Alters einer Schrift einer und derselben Tinte ist zu beachten, dass die ältere Schrift in wässrigem Aetzammon weit schwieriger löslich ist. Wenn man mittelst eines mit 10proc. Aetzammon gefüllten Haarpinsels die Schrift sanft pinselt, so wird die jüngere Schrift stets eher mehr oder weniger Lösliches an Aetzammon abgeben als die ältere. Bei Tinten verschiedener Art ist diese Probe hinfällig, denn die Schriftzüge mit Blauholztinten z. B. werden stets früher Lösliches abtreten als Gallustinten, wenn sie auch älter sind. Das Alter der Schriftzüge durch Anwendung von Salzsäure oder Oxalsäure aus dem Zeitmaass der Bleichung zu erforschen, ist sehr prekär, weil die Dicke der Tintenlage in einem Schriftzuge nicht durchweg eine gleichmässig dicke ist, und die Säure die dünnere Lage eher bleicht als die dickere. (Siehe weiter unten: das Alter einer Schrift nach *Carré* zu bestimmen).

Zur Unterscheidung des Alters zweier Tintenlagen übereinander, ob z. B. ein Ausstreichen einer Schrift oder ein Ueberkleksen später stattgefunden hat, bepinselt man, wenn Gallustinte vorliegt, mit der obenerwähnten Oxalsäurelösung, weil man annehmen kann, dass die obere Tintenlage eher bleichen wird, als die untere, ältere, in die Papierfaser tiefer eingedrungene. Ist zum Ausstreichen der Schrift eine andere Tinte, z. B. eine Blauholztinte verwendet, so würde sie sich mit Aetzammon

wegpinseln lassen. Ist die deckende Tinte Gallustinte und die Schrift Blauholztinte, so wäre die betreffende Stelle wiederholt mit Oxalsäurelösung oder mit Schwefelsäure angesäuerter Fluorkaliumlösung anzufeuchten, bis sie soweit blass geworden ist, dass man die darunter befindliche Schrift lesen kann. Während dieser Operation beobachtet man die benetzte Stelle öfter durch Halten gegen das Licht. Ist die zu beseitigende Tintenlage sehr dünn und besteht die davon bedeckte Schrift aus feinen Strichen, so wird es räthlich sein, mit der Säure oder dem Aetzammon Fliesspapier zu tränken und durch Betupfen und Pressen damit die Tintenlage aufzunehmen. Hat man endlich die deckende Tintenlage beseitigt und die Schrift wäre dabei mehr oder weniger angegriffen, so lässt man ohne Wärmeanwendung trocken werden, bepinselt bei Gallustinte mit etwas Gallussäurelösung, bei Blauholztinte mit stark verdünnter Kupferchloridlösung und lässt wieder ohne Wärmeanwendung trocken werden.

Die Fälschung von Schriften oder die Beseitigung von Schriftzügen geschieht erfahrungsgemäss auf zweierlei Weise, entweder durch Radiren oder Waschen mit chemischen Mitteln.

Die radirte Stelle wird gewöhnlich durch Bereiben mit Sandarakpulver, Alaunpulver oder durch ein partielles Leimen verdeckt. Zu den chemischen Waschmitteln gehören Oxalsäure, Citronensäure, Salzsäure, Kleesalz (*Oxalium*), Chlor, Chlorkalklösung, saures Natronsulfit. Behufs Constatirung einer Schriftfälschung dieser Art beobachte man die Oberfläche des Papiers, ob diese rauh oder glatt ist, ob die betreffende Stelle im reflectirten und im durchfallenden Lichte sowie beim Befühlen mit den Fingern irgend eine Verschiedenheit erkennen lässt. Die betreffende Stelle ist entweder rauh oder geglättet oder mit den vorhin erwähnten Pulvern berieben, oder besitzt eine grössere Durchsichtigkeit und ist in der Schichtung dünner. Beim sogenannten Büttenpapier (welches jetzt nur noch selten vorkommt und nur oberflächlich geleimt wird) sind die Rasuren immer leichter zu erkennen als beim Maschinenpapier. Die Leimmasse, womit das Schreibpapier gewöhnlich geleimt ist, ist eine kleisterhaltige Harzseife. Um die Weisse des Papiers zu heben, setzt man dem Papierbrei Blaustoff, Ultramarin oder Berlinerblau hinzu. Andererseits enthält fast jedes Papier Spuren Eisen, herrührend aus dem Wasser, welches bei der Papierbereitung zur Anwendung kommt. Ist die Schriftfälschung unter Beihilfe chemischer Mittel geschehen, so werden dadurch in der Färbung des Papiers gewisse Veränderungen vorhanden sein. An den betreffenden Stellen findet man graue, gelbliche oder weisse Flecke, erkennbar im reflectirten und durchfallenden Lichte. Auf die verdächtige Stelle legt man ein Stück schwach-feuchten Lackmuspapiers und presst stark. Hängt der verdächtigen Stelle noch Säure (Oxalsäure, Citronensäure) an, so wird das Lackmuspapier geröthet werden. Nach diesem Versuch setzt man die verdächtige Stelle der Einwirkung von Ammongas aus, indem man sie über ein Becherglas, worin sich etwas Salmiakgeist befindet, legt. Nach einer Stunde wird entweder der Fleck Papier, auf welchen das tintezerstörende Mittel einwirkte, sich verändert zeigen oder die zerstört gewesenen Schriftzüge treten in irgend einer Farbe erkennbar

hervor. Ist eine Veränderung in Folge der Einwirkung des Ammongases eingetreten, aber wenig deutlich, so überpinselt man die Stelle sanft mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Salmiakgeist und 90proc. Weingeist. Tritt auf diese Weise nichts hervor, so lässt man die befeuchtete Stelle trocken werden und überpinselt sie mit einer Lösung von 1 Th. Gallussäure oder Gallusgerbsäure in 20 Th. eines 45proc. Weingeistes. Befinden sich noch Theile Eisenoxyd aus den zerstörten Schriftzügen in dem Papierfasercontext, so werden sie jetzt, vielleicht etwas verschwommen, zum Vorschein kommen. Enthält das Papier an und für sich Eisenoxyd, erkennbar an einer in Gelb oder Braungelb ziehenden Weisse, so ist es gerathen, statt der Gallussäure oder Gallusgerbsäure eine wässrige Ferrocyankaliumlösung anzuwenden. Letzteres empfiehlt sich dann, wenn jene Säuren kein Resultat gaben. Enthielt die Tinte, womit die zerstörten Schriftzüge gemacht waren, Kupfersalz oder Eisen- und Kupfersalz, so dürfte dieses Reagens ein Resultat sichern.

Empfohlen wurde (von *Chevailliers* und *Lassaigne*) ein Erhitzen des Papiers bei der Schriftverfälschung mit chemischen Mitteln. Man soll das vorher mit Weingeist benetzte Papier direct am Feuer erhitzen oder zwischen zwei Papierblätter legen und mit einem so heissen Plätteisen überfahren, dass das aufliegende Papierblatt sich schwach bräunt oder chamois färbt. Diese Operation wäre wohl mit der allergrössten Vorsicht auszuführen.

Ein anderes empfohlenes Experiment besteht in der Einwirkung von Joddampf auf das Papier. In ein flaches gläsernes Gefäss giebt man einige Jodkrystalle und bedeckt es mit dem verdächtigen Theile des Papiers. Nach 15—30 Minuten wird sich das Papier meist gelblich gefärbt haben und die radirten oder beschrieben gewesenen Stellen werden von einem farbigen Rande umschrieben erscheinen. Es ist jedoch räthlich mit demselben Papier einen Vorversuch zu machen, um sein Verhalten gegen Jod zu erforschen. Wäre es durch Joddampf sehr dunkel gefärbt, so kann man es mit Ammondampf wieder entfärben.

Man mag überhaupt das eine oder andere Reagens anwenden, immer ist ein Vorversuch mit demselben Papier anzurathen, um das Verhalten desselben gegen das Reagens zu beobachten. Es können sehr wohl Fälle eintreten, wo ein Reagens gar nicht anwendbar ist, wenn das Papier dadurch dunkel gefärbt wird. Für Documente soll man z. B. ein Papier aus einem Papierbrei fabriciren, welcher einen Zusatz von Ferrocyankalium, Aetzammon und Eisenchlorür erhalten hat.

Das Alter geschriebener Schrift zu bestimmen, ist eine schwer zu lösende Aufgabe. Nach *F. Carré* soll man das Alter approximativ erkennen können, wenn man die mit Eisentinte geschriebenen Züge mit einer Copirpresse abdruckt und dabei statt des Wassers eine käufliche Salzsäure verwendet, welche mit 11 Th. Wasser verdünnt ist, oder wenn man die Schriftzüge mit dieser verdünnten Säure längere Zeit behandelt. Der Grund liegt darin, dass sich die Tinte mit der Zeit verändert, die organische Substanz derselben nach und nach verschwindet und eine Eisenverbindung zurücklässt, welche zum Theil selbst von Säuren nicht angegriffen wird.

Man imprägnirt ein nicht geleimtes Papier mit der erwähnten verdünnten Salzsäure, copirt mit der Presse und erhält nun von einer 8—10 Jahr alten Schrift fast eben so leicht einen Abdruck wie mit Wasser die Copie einer 1 Tag alten Schrift. Eine 30 Jahre alte Schrift giebt auf diese Weise eine kaum lesbare Copie und eine über 60 Jahre alte Schrift eine kaum sichtbare Copie. Um das Papier gegen die Einwirkung der Säure zu schützen, soll man es durch ammoniakalisch gemachtes Wasser ziehen.

Sympathetische Tinten. Entdeckung und Sichtbarmachung der mit sympathetischer Tinte geschriebenen Schriftstücke. Material zu sympathetischen Tinten liefern Lösungen der Salze des Kobalts, Nickels, Bleies, Kupfers, Eisenoxyduls, Quecksilberoxyduls, Ferrocyankaliums, ferner Jodkaliumlösung, verdünnte Schwefelsäure, Zwiebelsaft, Gerbsäurelösung, Gallussäurelösung, Rettigsaft.

Zunächst ist Wärme anzuwenden und so zu verfahren, dass man das Papier über einer Leuchtlampe mit Glascylinder in dem Abstande entfernt hält, bis eine schwache Bräunung des Papiers eintritt. Die Schriftzüge mit Kobaltsalz werden blau, diejenigen mit Nickelsalz grün, die mit Schwefelsäure und den Pflanzensäften grau oder schwärzlich zum Vorschein kommen. Dann, wenn das Erwärmen kein Resultat ergab, macht man mittelst einer sehr weich geschnittenen Gänsefeder, eingetaucht in ein Reagens, über das Papierblatt Querstriche. Die hierzu geeigneten Reagentien sind 1) Gerbsäurelösung, 2) Ferrocyankaliumlösung mit etwas Salzsäure angesäuert, 3) Schwefelwasserstoffwasser, 4) Schwefelammonium, 5) Kupfervitriol-, 6) Eisenvitriol-, 7) Jodkaliumlösung, 8) Aetzammon, 9) Kalkwasser. — Mit demjenigen Reagens, welches eine Farbenreaction hervorbringt, tränkt man Fliesspapier und presst dieses stark auf das Papier mit der unsichtbaren Schrift oder zieht letzteres schnell durch eine verdünnte Lösung des Reagens. Hat weder Erhitzen noch irgend ein Reagens ein Resultat herbeigeführt, so lässt man Joddampf darauf wirken, indem man das Papier über eine Untertasse oder einen Teller legt, in welchem der Boden mit Jodkrystallen bedeckt ist, und wäre auch hiermit kein Resultat erzielt, so bestreut man das Papier mit gebranntem Elfenbein oder feinem Kohlenpulver, legt ein Blatt Papier darauf und presst. Beseitigt man dann das Kohlenpulver unter sanftem Abklopfen, so bleibt an den Schriftzügen, welche mit einer indifferenten Substanz (Dextrin, Gummi, Leim) gemacht sind, immer noch soviel Staub hängen, dass die Schrift leserlich wird.

Schrift mit sympathetischer Tinte ist nicht immer auf einfachem weissem Papier zu suchen, häufiger findet man sie auf den Rändern oder zwischen den Zeilen von mit schwarzer Tinte geschriebenen Briefen, auf Rändern von Druckschriften, auf dem unbeschriebenen Theile der Briefe. Betrachtet man das Schriftstück in dem schräg darauffallenden Tageslichte, so lassen sich die gewöhnlich matteren Schriftzüge erkennen, wenn auch nicht entziffern. Man kann auch das Papier zwischen zwei Glasplatten legen und dann im durchfallenden Sonnenlicht betrachten.

Gespinnstfaser. Gewebe. Die Gespinnstfaser ist entweder eine vegetabilische oder animalische. — Zu den vegetabilischen gehören Hanf, Leinen, Baumwolle, Neuseeländischer Flachs, Manillahanf, Pita oder auch Manillahanf genannt, Chinagrasfaser, Dschut oder Jute. — Zu den animalischen Gespinnstfasern gehören Wolle, Alpaka, Seide, verschiedene Haare von Thieren.

Bei Untersuchung der Gespinnste kommt es zuvörderst darauf an, die vegetabilische und die animalische Gespinnstfaser zu unterscheiden und dann auf Erkennung der speciellen Art der Gespinnstfaser überzugehen. Dabei hat man auf die Appretur des Gewebes Acht zu geben. Eine solche muss in jedem Falle zuerst entfernt werden. Zu diesem Zwecke wird das Gewebe 10 Minuten lang in Wasser gekocht, welches in 100 Thln. 2 Theile Natroncarbonat und ein wenig Seife enthält; dann wird das Zeug in heissem Wasser gespült, 5 bis 10 Minuten lang in Wasser von 50 bis 60° C. gelegt, welches 2 Proc. Salzsäure oder Schwefelsäure enthält, und endlich tüchtig gewaschen. Das trockne oder getrocknete Gewebe wird einer chemischen und mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Der chemischen Untersuchung folgt die mikroskopische. Jede der folgenden Prüfungsmethoden pflegt man zwei bis drei Mal zu wiederholen, um einer Täuschung auszuweichen. Bei gerichtlichen Gutachten darf übrigens die mikroskopische Prüfung nie übergangen werden, weil sie die entscheidende ist.

Unterscheidung der animalischen Faser von der vegetabilischen. — 1) Die animalische Faser, in einem Probircylinder erhitzt, liefert ammoniakalische Dämpfe, welche angefeuchtetes geröthetes Lackmuspapier bläuen. Die vegetabilische Faser giebt unter denselben Bedingungen saure Dämpfe, welche angefeuchtetes blaues Lackmuspapier röthen. — 2) Die animalische Faser, an einem Lichte angezündet, brennt schwierig und bildet eine schwammige glänzende Kohle an dem brennenden Ende, welche das Weiterbrennen hindert, unter Ausstossung eines unangenehmen charakteristischen Geruchs nach verbranntem Fleisch oder Horn. Die vegetabilische Faser verbrennt leicht und lebhaft, kaum eine nicht glänzende Kohle oder einen geringfügigen Aschenrückstand hinterlassend und ohne einen stinkenden Geruch. — Um in einem Gewebe die Quantität der Fäden aus animalischer und vegetabilischer Faser zu bestimmen, schneidet man mit der Fadenlinie ungefähr 5 Quadratcentim. des Zeuges aus und trennt durch Auffädelung die querlaufenden oder Einschlag-Fäden von den Längsfäden oder Kettenfäden. Jeden einzelnen Faden verbrennt man nun am Licht und zählt die, welche sich wie vegetabilische, und die, welche sich wie animalische Faser verhalten, genau. — 3) Ein Stückchen des Gewebes wird in einer Aetzkalilauge oder Aetznatronlauge mit ungefähr 5 Proc. anhydrischem Alkaligehalt gekocht. Die thierische Faser wird dadurch gelöst, die vegetabilische nicht. Die Lauge stellt man durch Auflösen von 8 Th. trocknem Aetzkali in 90 Th. destill. Wasser dar. Da die vegetabilische Faser hierbei nur sehr wenig angegriffen wird, so bietet diese Procedur der Kochung viel Sicherheit, wenn es sich um

die Untersuchung eines gefärbten Zeuges handelt. — 4) Man verdünnt rohe Salpetersäure mit gleichviel Wasser oder eine Salpetersäure von 25 Proc. anhydrischem Säuregehalt mit $^1/_2$ Volum. Wasser, kocht darin ein Stückchen des Gespinnstes gelind einige Minuten und spült mit Wasser ab. Die thierische Faser findet man gelb gefärbt, die vegetabilische ist weiss geblieben (*Rouchas*). Zu beachten ist, dass die Seidenfaser sich hierbei langsamer und schwächer als die wollene gelb färbt. — 5) Durch Kochen in einer wässrigen Pikrinsäurelösung wird die thierische Faser gelb, die Pflanzenfaser aber nicht gefärbt. — 6) Gleiche Volume Engl. Schwefelsäure und concentr. Salpetersäure (Scheidewasser von circa 1,4 spec. Gew.) werden gemischt. Darin wird das Gewebe 30 Minuten liegen gelassen und dann in Wasser abgespült. Wolle wird gelb oder braun, Seide und Ziegenhaar werden ganz gelöst, die vegetabilische Faser aber nicht verändert (*Peltier* fils). — 7) Frischbereitete Lösung von Quecksilberoxydulnitrat färbt durch ein 10—15 Minuten langes Kochen die thierische Faser amaranthroth, die vegetabilische aber nicht. — 8) Die Vigognewolle wird gewöhnlich mit einem bestimmten, garantirten Wollegehalte verkauft und es ist von Wichtigkeit, diesen Wollegehalt controliren zu können. Da beide Spinnstoffe in dem Garne nicht gleichmässig vertheilt sind und eine chemische Scheidung ihre Schwierigkeiten hat, so ist es nöthig, jede Prüfung mit wenigstens zwei verschiedenen Mengen vorzunehmen. Prof. *Bolley* gab folgendes Prüfungsverfahren an: Die hygroskopische Feuchtigkeit wird durch Trocknen bei 110° C. bis zum gänzlichen Aufhören des Gewichtsverlustes bestimmt. Der Farbstoff, der meist aus Holzfarben besteht, wird durch Behandeln mit sehr verdünnter Sodalösung und darauffolgender heisser Essigsäure so viel als möglich ausgezogen. Der Rückstand wird mit Kupferoxydammoniak behandelt und die entstandene Gallerte sorgfältig durch Reiben und Waschen entfernt. Die Ergebnisse einer Prüfung von 4 verschiedenen Proben waren nach Procenten:

	1.	2.	3.	4.
Wasser	8,5	8	7,5	9,5
Farbstoff	15,0	16	15	20,5

In den getrockneten Rückständen fand sich das Verhältniss von Baumwolle zu Wolle in je zwei Versuchen:

	1.		2.		3.		4.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Baumwolle . .	83—	85	79—	85,6	78—	79,4	42—	45
Wolle	15—	17	14,4—	21	20,6—	22	55—	58.

Unterscheidung der Arten der thierischen Faser. — 1) In eine Mischung von gleichen Volumen Engl. Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure (Scheidewasser) wird ein Stück des Gewebes 15—20 Minuten hindurch eingetaucht und dann mit Wasser abgespült. Seide und Ziegenhaar wird gelöst, Wolle nicht und nur gelb oder braun gefärbt. — 3) Eine Bleizuckerlösung mit einer solchen Menge einer Aetzkalilauge versetzt, so dass sich der zuerst entstandene Niederschlag

von Bleioxydhydrat wieder löst. In diese Lösung wird das Gespinnst eingetaucht. Wolle und Haare werden dadurch braun gefärbt, nicht aber Seide (*Lassaigne*). — 3) Die Faser oder das Gewebe wird in völlig schwefelfreier, mässig concentrirter Aetzkalilauge (der 10fachen Menge) gekocht und die mit Wasser verdünnte klar abgegossene oder filtrirte Lösung mit Nitroprussidnatrium versetzt. Der Eintritt einer violetten Farbenreaction zeigt die Gegenwart von Wolle oder Thierhaar an (Seide ist nicht schwefelhaltig). — 4) Eine Lösung des Kupferoxydammoniaks löst Seide (auch Baumwolle und Leinwand), nicht aber Wolle. — 5) Taucht man ein Gewebe aus Seide und Wolle 1—2 Minuten in Englische Schwefelsäure, so verschwindet die Seide, die Wolle bleibt unverändert. Bei Gegenwart von Baumwollenfäden verschwinden auch diese, doch immer später als die Seidenfäden. — 6) 10 Th. trocknes Chlorzink werden in 10 Th. destillirtem Wasser gelöst und dazu noch 2 Th. Zinkoxyd gesetzt und öfter umgeschüttelt. Man lässt absetzen und gebraucht das Klarabgegossene als Reagens. Ein Stück des fraglichen Gewebes, dessen Zahl Quer- und Längsfäden man kennt, giebt man in die Lösung und digerirt eine Stunde bei 30—40° C. Die Seidenfäden werden gelöst. Das mit Wasser abgewaschene Gewebestück wird nun in Kalilauge von circa 1,2 spec. Gew. digerirt, wodurch die Wollenfäden in Lösung übergehen. Die vegetabilischen Fäden bleiben unverändert (*Persoz*).

Unterscheidung der Arten der vegetabilischen Fasern. 1) Brennt man einen leinenen Faden, ihn senkrecht haltend, an, so ist er nach dem Erlöschen an dem Ende, wo er angebrannt wurde, glatt und zusammenhängend, der Baumwollenfaden aber nach ähnlicher Behandlung büschelförmig ausgespreizt, jedoch macht mit Chromgelb gefärbter Baumwollenfaden eine Ausnahme. Dieser bleibt an dem Ende glatt. — 2) Das von aller Appretur durch anhaltendes Kochen und dann Abspülen in Wasser befreite und wieder völlig getrocknete Gewebe wird zur Hälfte ein bis zwei Minuten in englische Schwefelsäure getaucht, dann sogleich in Wasser unter gelindem Reiben, hierauf in verdünnter Aetzammonflüssigkeit und dann wieder in Wasser abgespült und nun getrocknet. Die Leinenfäden werden durch dieses Verfahren fast gar nicht verändert, die Baumwollenfäden aber in Gallerte umgewandelt, die beim Behandeln in Wasser gelöst und beseitigt wird. Durch Zählen der Fäden vor und nach der Probe findet man das Maass der Baumwollenbeimischung. Diese Probe ist einige Male anzustellen und die Zeit des Eintauchens in die Schwefelsäure auf 1, $1^1/_2$ und 2 Minuten auszudehnen, weil von der Stärke der Fäden auch die Zeit der Ueberführung der Baumwollenfäden in Gallerte abhängig ist. Bei zu langem Eintauchen werden auch die Leinenfäden angegriffen (*Kindt*). — 3) Man legt das Gespinnst in eine heisse concentrirte Aetzkalilauge (1,33 spec. Gew.) auf 2 bis 4 Minuten. Die Baumwollenfäden werden dadurch hellgelb, die Leinenfäden, auch die Fäden anderer Vegetabilien dagegen dunkelgelb oder bräunlich gelb. — 4) Leinenfäden werden durch Färberröthetinctur orangeroth, Baumwolle gelb gefärbt. 1 Th. Färberröthe-Wurzel wird mit 12 Th. Weingeist von

95 Proc. durch Maceration zur Tinctur gemacht. Reines Leinengewebe färbt sich beim Eintauchen in diese Tinctur nach 10—15 Minuten gleichförmig unrein orangeroth, reine Baumwolle gleichförmig gelb. Ist das Gewebe gemischt, so erscheinen die Leinenfäden gelbroth, die Baumwollenfäden gelb, das Ganze erscheint daher nicht mehr gleichmässig gefärbt, sondern gestreift. Werden die Gewebestreifen vor dem Eintauchen 4—5 Millim. breit ausgezupft, so tritt die Färbung so deutlich hervor, dass die einzelnen verschieden gefärbten Fäden gezählt werden können (*Elsner*). Statt der Färberröthetinctur kann man auch (jedoch mit weniger Sicherheit) eine Cochenilletinctur anwenden, dann aber färbt sich die Baumwollenfaser hellroth, die Leinfaser violett. — 5) Das von der Appretur durch Kochen im Wasser gereinigte, getrocknete und mittelst Bügeleisens geglättete Gewebe wird in Baumöl getaucht und dann zwischen Fliesspapier oberflächlich entölt. Die Leinwandfäden werden durchscheinend, die Baumwollenfäden bleiben undurchsichtig oder weiss. Die dadurch hervorgerufene Streifung beobachtet man beim Halten des Zeugstückes gegen das Tageslicht, oder man legt das Zeug auf eine dunkelfarbige Unterfläche. Im letzteren Falle erscheinen die transparenten Leinenfäden dunkeler als die Baumwollenfäden (*Frankenheim* und *Leykauf*). — 6) Streifen des Gewebes werden auf 3 Seiten bis zu 8 Millim. aufgefasert und in eine verdünnte weingeistige Lösung von Anilinroth (1 Fuchsin und 100 Weingeist) eingetaucht, sofort wieder herausgezogen, mit Wasser gut abgewaschen und noch feucht 1—3 Minuten in Aetzammoniakflüssigkeit gelegt. Die Baumwollenfäden entfärben sich, die Leinenfäden bleiben schön rosaroth (*Böttger*). — 7) Wird das Gewebe einige Secunden in conc. Salpetersäure (Scheidewasser) gehalten, so nimmt die Leinenfaser eine blassgelbe oder röthliche, die des neuseeländischen Flachses (Manillahanfes) beinahe eine blutrothe Färbung an. — 8) Weicht man ein Stück des Gewebes eine Stunde lang in Chlorwasser, dann in Aetzammonflüssigkeit, so färbt sich die neuseeländische Flachs- oder Manillahanffaser violettroth, welche Farbe durch wenig Salpetersäure wieder verschwindet. Die Hanffaser nimmt nur eine rosenrothe Färbung an (*Vincent*).

Mikroskopische Untersuchung der Gespinnstfaser. — Um eine mikroskopische Untersuchung eines Gewebes zu unternehmen, zerlegt man es in seine einzelne Fasern, indem man aus einem kleinen Stückchen des durch Auswaschen von der Appretur befreiten und getrockneten Gewebes mehrere Fäden herauszieht, so dass am Rande desselben die Fäden der Kette und die des Einschlages freiliegen. Von den Fäden der Kette werden fünf oder sechs an ihrem freien Ende mittelst einer Nadel gehörig zerfasert. Von den Fäden des Einschlages genügt schon die Zerfaserung eines Fadens, weil der Einschlagsfaden durch das Gewebe immer derselben Art ist, während die Fäden der Kette sehr verschiedener Art sein können. Die so zubereitete Probe oder der zerfaserte Faden allein wird mit einigen Tropfen destillirtem Wasser angefeuchtet zwischen

die Glasplatten des Mikroskops gebracht. Die trockne Faser zu betrachten, kann zu Täuschungen Anlass geben, indem z. B. die trockne Leinenfaser oft die gewundene Form der Baumwollenfaser zeigt.

Chemische Reagentien für das Mikroskop sind eine Jodlösung, bestehend aus 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 500 Th. destill. Wasser; eine Zuckerlösung, bestehend aus 1 Th. weissem Zuckerkant und 2 Th. destill. Wasser; und Schwefelsäure, ein Gemisch aus 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. destill. Wasser. Die Jodlösung färbt den damit genetzten Pflanzenzellstoff unter Einfluss der Schwefelsäure blau, die Zuckerlösung färbt die mit ihr benetzte Gespinnstfaser, wenn sie stickstoffreich ist, also aus dem Thierreiche herrührt, unter Einfluss der Schwefelsäure rosenroth. Man benetzt den zerfaserten Faden mit der Jodlösung oder der Zuckerlösung, entfernt mittelst eines Haarpinsels die etwa nicht aufgesogene Flüssigkeit, legt den Faden zwischen die Glasplatten, bringt mittelst eines Glasstabes einen Tropfen obiger Schwefelsäure an den Rand der Deckplatte und schiebt den Gegenstand rasch unter das Mikroskop. Die Schwefelsäure tritt an die mit jenen Lösungen getränkten Fasern und bewirkt die erwähnte Farbenreaction. Die blaue Färbung tritt rasch ein, die rosenrothe erst nach einer oder mehreren Minuten. Im Hanf, Neuseeländischen Flachs, Chinagras waltet der Holzstoff vor, welcher die blaue Farbenreaktion mehr oder weniger verhindert. Um also die blaue Färbung recht sichtlich zu erhalten, ist der Holzstoff durch Kochen in verdünnter Aetzkalilauge und durch Auswaschen zu entfernen.

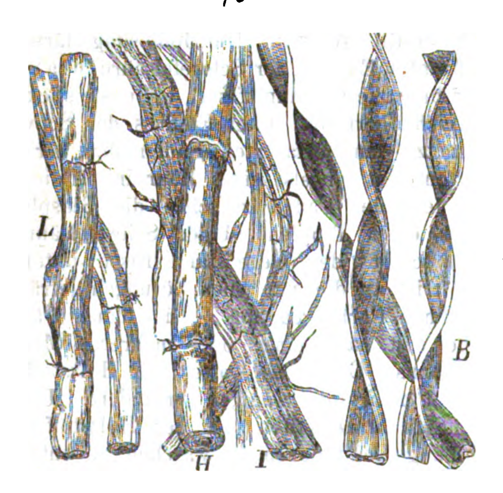
Die Fasern ein und derselben Art sind nicht immer von gleicher Stärke oder Dicke.

1) Die Leinenfaser erscheint unter der Linse als ein nicht oder wenig hin und her gebogener, walzenförmiger, mehr oder weniger glatter, hier und da stellenweise verdickter Faden, der Länge nach von einem engen Kanale (Zellhöhle) durchzogen. Bei 120facher Vergrösserung erscheint letzterer wie eine schmale Linie. Die Leinenfaser endigt in einer etwas schmäler zulaufenden, aber stumpfen Spitze. In kleineren oder grösseren Zwischenräumen bemerkt man schräg oder schief über die Faser verlaufende Linien, nämlich die Porenkanäle, in Form verdünnter Stellen der Bastzelle. Je nach Art der Bearbeitung und der Behandlung ist die Leinenfaser glatt oder rauh. Handgespinnst hat gemeiniglich eine glattere Faser als Maschinengarn. Jodlösung und Schwefelsäure färben unter Aufquellen und gleichzeitiger Verkürzung der Faser diese blau, indem sich bei starker Vergrösserung wahrnehmbare blaue spiralförmige Windungen bilden. Der Durchmesser der Leinenfaser variirt zwischen $^1/_{45}$—$^1/_{55}$ Millim.

2) Die Baumwollenfaser, welche von der Bekleidung des Samens verschiedener Gossypiumarten herstammt, erscheint unter dem Mikroskope als eine platte oder bandartig zusammengefaltene (selten walzenförmige), mehr oder weniger langgestreckt schraubenähnlich gewundene oder in Art eines Pfropfenziehers um sich selbst gedrehte, mehr oder weniger wellig gebogene oder gekräuselte Faser, welcher überdies die der Leinenfaser eignen Porenkanäle fehlen; doch zeigt sie sich häufig gitterartig schief gestreift, was bei der Leinenfaser höchstens an den breiteren Stellen vorkommt.

Die Zellenhöhle ist mehr oder weniger deutlich und breiter als bei der Leinenfaser. Auch die Baumwollenfaser ist je nach der Behandlung und Bearbeitung glatter oder mehr oder weniger zerfasert. Der Durchmesser der Baumwollenfaser beträgt $^1/_{50}$—$^1/_{90}$ Millimeter.

Fig. 79.



L Leinenfaser, H Hanffaser, J Jutefaser, B Baumwollenfaser (300—400fache Vergrösserung).

Die durch Jodlösung und Schwefelsäure hervorgerufene Anschwellung und Färbung tritt in derselben Art wie bei der Leinenfaser ein.

3) Die Nesselfaser, von *Urtica dioica* und *Urtica urens* herstammend, gleicht in etwas der Baumwollfaser, unterscheidet sich aber von dieser durch abwechselnde bandartige Erweiterungen und der Walzenform sich nähernde Verengerungen. Die eine oder die andere Nesselfaser findet man wie die Baumwollenfaser pfropfenzieherähnlich um sich selbst gewunden, auch sind an den breiteren Stellen oft gitterartige Streiflinien zu beobachten. Unter Einwirkung von Jodlösung und Schwefelsäure quellen die äusseren Schichten der Faser als breite, die inneren Schichten als dichtgewundene zarte Spiralbänder auf.

4) Die Hanffaser, von *Cannabis sativa* herstammend, ist starrer als die Leinenfaser, walzenförmig, mit ziemlich weiter Zellhöhle, stark verdickter Wand, hier und da etwas schiefstehenden Porenkanälen. Sie endigt in stumpfer Spitze oder ist in zwei Spitzen gespalten. Die Farbenreaktion mit Jodlösung und Schwefelsäure geht langsamer vor sich und die dabei aufquellenden Schichten winden sich selten spiralförmig, es erscheinen vielmehr die inneren Schichten als parallele Streifen. Der Durchmesser der Hanffaser beträgt $^1/_{20}$—$^1/_{30}$ Millimeter.

5) Die Neuseeländische Flachsfaser ist der Leinenfaser ähnlich, aber holziger und starrer. Jodlösung und Schwefelsäure färben sie gemeiniglich erst blau, wenn durch Kochen in Aetzkalilauge der Holzzellstoff beseitigt ist.

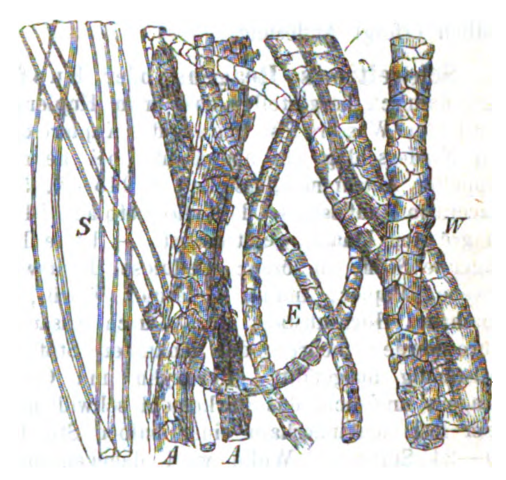
6) Die Chinagrasfaser, Jute, der Bast der *Urtica nivea L.*, liefert das Chinesische Grasleinen. Sie ist starr und bandförmig, ähnlich der Baumwollenfaser, aber nicht pfropfenzieherartig gewunden wie diese. Sie hat wie die Leinenfaser schiefgestellte Porenkanäle, aber eine breitere Zellhöhle, und ist auch holziger und starrer. Die Einwirkung der Jod-

lösung mit Schwefelsäure ist ähnlich wie bei der Leinenfaser, aber wegen der Holzfaser langsamer. Der Durchmesser der Chinagrasfaser ist durchschnittlich $^1/_{25}$ Millimeter.

7) Die Seide, ein erhärtetes Sekret der Seidenraupe (*Bombyx Mori*) zeigt die einfachste Struktur. Da sie aus einem blassgelben Safte des Thieres entsteht, welcher aus zwei schlauchartigen Säcken durch zwei Oeffnungen in ununterbrochenem Faden ausgeschieden wird, so besteht sie aus glänzenden dichten, walzenförmigen, strukturlosen, nicht hohlen Doppelfäden mit gleichförmiger Lichtbrechung. Der Querschnitt eines Kokonfadens ist von stumpfeckigem Umrisse. Gefärbte Seide erscheint mitunter an einzelnen Stellen breitgedrückt oder mit kleinen Unebenheiten. Der Mangel einer Innenhöhle unterscheidet sie von allen übrigen Gespinnstfasern. Zuckerlösung mit Schwefelsäure färben den sich rasch auflösenden Seidenfaden schneller als die Wolle rosenroth, und die hierbei quellende äussere Schicht zeigt einen bogig gezackten Contur. Bei noch nicht ganz erfolgter Auflösung bemerkt man innen einen noch festen Längsfaden, der nicht mit einer Innenhöhle zu verwechseln und nur noch unveränderte Seidensubstanz ist.

8) Das Wollenhaar ist wie alle Haare der Säugethiere ein cylindrisches, röhrenförmiges, von einem Markstrange der Länge nach durchzogenes Gebilde, bekleidet mit ziegelartig sich deckenden Schüppchen, welche sich bei geringer Vergrösserung durch dicht und unregelmässig nebeneinanderliegende Linien oder Risse kennzeichnen.

Fig. 80



W Wollenhaar oder Wollfaser, Schafwolle, E Electoralwolle, A Alpakawolle, S Seide (300—400fache Vergr.)

Zuckerlösung mit Schwefelsäure färben das Wollenhaar rosenroth, nie wird es durch Jodlösung nebst Schwefelsäure blau gefärbt. Das Wollenhaar ist von verschiedener Dicke, die Electoralwolle z. B. $^1/_4$ bis $^1/_3$ so dick als grobe Schafwolle, deren Durchmesser $^1/_{20}$—$^1/_{70}$ Millimeter betragen kann.

Alpakawolle kommt von einer Lamaart Amerika's, dem Paco oder Alpaca (*Auchenia Paco*). Die rohe Wolle ist entweder weiss oder schwarz, es kommt aber auch schwarz gefärbte Wolle vor. Die Struktur

ist der der Schafwolle ähnlich, im Markstrange jedoch finden sich einzelne dunkelgefärbte Conglomerate.

Die Mohairwolle, Kamelziegenhaar, Angorawolle, *Poil de chèvre*, stammt von der Angoraziege in Kleinasien. Das Haar ist von der Structur der Schafwolle und unter dem Mikroskop von der Alpakawolle leicht zu unterscheiden.

Vicuñawolle ist das Wollhaar des Vicuña (*Auchenia Vicunna*). Es ist ein zartes flaumartiges zimmtfarbenes Haar, in der Structur der Schafwolle ähnlich. Es ist gemeiniglich mit einzelnen 3fach stärkeren Haaren gemischt, welche unter dem Mikroskop schwarz erscheinen und mit Kalilauge gefeuchtet unter Auflösung des Markstranges und unter leimartiger Aufschwellung der äusseren Schicht stark aufschwellen.

Verwechselt darf diese Wollart nicht werden mit Vigogne. Vigognegarn ist ein Gemisch aus Baumwolle und Schafwolle. Vom Hasenflaum unterscheidet sie sich durch die Farbe, auch ist das Hasenflaumhaar schräg schuppig.

Baumwolle und Seide. Eine Lösung frisch gefällten Nickeloxyduls in Aetzammonflüssigkeit ist auf Baumwolle ohne alle Wirkung, löst aber Seide auf (*Schlossberger*). Die Seidenfaser, mit einem Tropfen der gedachten Lösung unter das Mikroskop gebracht, nimmt eine wurmförmige Bewegung an, quillt auf und wird gelb. Dann erblassen die Conturen und endlich erfolgt Auflösung.

Schweitzer's Reagens oder Kupferoxydammoniaklösung wird dadurch hergestellt, dass man Kupfersulfat in der 10fachen Menge destillirten Wassers löst, daraus das Kupferoxyd mittelst Aetzalkalis ausfällt, den Niederschlag gut auswäscht, bei gelinder Wärme trocknet und in doppelter Aetzammonflüssigkeit (0,945—0,950 spec. Gew.) durch längere Maceration auflöst, so dass die tiefblaue Flüssigkeit mit dem Kupferoxyd im grössten Maasse gesättigt ist. — Diese Flüssigkeit hat die Eigenschaft folgende Stoffe zu lösen: Cellulose, Baumwolle, Seide, Leinen, Spinnengewebe, Papier, Inulin, Gelatine, Fibrin, coagulirtes Albumin, Haare, Rosshaar, Hornsubstanz etc. Durch Ansäuren der Lösungen mit Essigsäure werden mehrere der genannten Stoffe gefällt, die Cellulose sogar vollständig ausgefällt. Pyroxylin und Colloxylin sind in *Schweitzer*'s Reagens unlöslich, das Stärkemehl schwillt nur darin an. Die Baumwollenfaser löst sich innerhalb einer halben Stunde in dem Reagens, Seide in 20—24 Stunden, Wolle wird dagegen bei einer Einwirkungszeit von 2 Wochen nicht angegriffen.

Kaffee. Kaffeebohnen. Die Kaffeebohnen, Samen des Kaffeebaumes, kommen aus verschiedenen Gegenden und von verschiedener Güte in den Handel. Die bessere oder beste Waare ist 1) der Levantische oder Mokka-Kaffee, welcher in Arabien gewonnen wird. Er ist von verschiedener Güte. Die bessere Sorte in grünen, sehr kleinen Bohnen (Bahuri) kommt nicht in den Europäischen Handel, wird vielmehr von den reichen Türken verbraucht. Die Bohnen des bei uns vorkommenden Mokkakaffees sind kleiner denn alle übrigen Kaffeesorten, oft gedrückt,

rundlich, blassgelb oder gelbgrünlich, mitunter mit einzelnen braunen Bohnen oder getrockneten Kaffeefrüchten untermischt. Der vorerwähnten Sorte am nächsten steht 2) der Ostindische Kaffee, von welchem meist der Javakaffee nach Deutschland gebracht wird. Man behauptet, dass dieser Kaffee in grossen länglichen, blassgelben, weisslichen, bisweilen auch grünen Bohnen dem Mokkakaffee nicht nachstehen würde, wenn man bei der Ernte desselben eine grössere Sorgfalt verwenden würde. Hierher gehören auch die Kaffeesorten von Batavia, Sumatra, Ceylon, Manilla. Nativ-Ceylon ist von der Güte des Javakaffees, oft aber mehr gelb oder bräunlich als grün, auch der blassgrünliche Manillakaffee hat mit dem Javakaffee gleichen Werth. — 3) Westindischer Kaffee kommt in zahlreichen Sorten und von verschiedener Qualität in den Handel. Die bessere Sorte ist Brasilkaffee und Domingokaffee, etwas geringer ist Jamaikakaffee.

Alle Kaffeesorten werden von verschiedener Güte mit Signaturen wie fein, feinmittel, gutmittel, mittel, feinordinär, gutordinär, reellordinär etc. belegt. Die Unterschiede und die Zeichen der Güte lassen sich nicht wohl durch Beschreibung angeben und muss hier das geübte Auge des Kaufmanns entscheiden. Die Farbe und Form der Bohnen bietet hierbei keinen Anhalt, überhaupt ist die Behandlungsart während der Ernte, das Trocknen und Reinigen der Bohnen, ferner Klima und Witterung von wesentlichem Einfluss auf den Werth des Kaffees.

In zweiter Linie wird der Werth einer Kaffeesorte beeinträchtigt, wenn diese nicht an einem trocknen luftigen Orte, oder wenn sie unter, über oder neben anderen Stoffen wie Piment, Pfeffer, Ingwer, Heringen, Stockfisch, Fetten und Oelen etc. lagert.

Die Kaffeebohne (der einzelne Kaffeesame) ist oval, 0,5—1,0 Centim. lang, 0,3—0,6 Ctm. breit, 0,3—0,4 Ctm. dick, planconvex, auf der Länge der Bauchfläche (der Fläche, mit welcher die beiden Samen in der Kaffeefrucht aneinander liegen) mit einer Rinne versehen. Die Kaffeebohne besteht in ihrer Hauptmasse aus einem hornartigen Eiweiss, welches eine grünliche, gelbliche, bräunliche Farbe hat. Die chemischen Bestandtheile sind quantitativ sehr verschieden, es scheint aber die bessere Sorte gemeiniglich auch den grösseren Caffeïngehalt aufzuweisen. Die trocknen ungebrannten Kaffeebohnen bestehen durchschnittlich in Procenten aus 0,75 Caffeïn, 2,5 Kaffeegerbsäure, 18,0 Zucker, Dextrin, Extractivstoff, 12 Proteïnsubstanz (Legumin, Albumin), 10,0 (im Mokkakaffee bis 13,0) Fettsubstanz, 0,01 ätherisches Oel, 40,0 Cellulose, 12,5 Wasser, 4,0 (im Mokkakaffee bis 8,0) Asche. Letztere enthält nur Spuren Salzsäure und Schwefelsäure, ist reich an Kieselsäure und Kali, sonst von der Asche anderer Samen nicht verschieden.

Durch Röstung bis zur hellkastanienbraunen Farbe verliert der Kaffee durchschnittlich 15 Proc. an seinem Gewicht. Die Producte der Röstung sind stets etwas sauer, nicht alkalisch. Ungebrannter Kaffee mit 15 Proc. Feuchtigkeitsgehalt enthält (incl. Feuchtigkeit) circa 35 Proc. in siedendem Wasser lösliche und 65 Proc. darin unlösliche Substanz, gebrannter Kaffee dagegen enthält höchstens 20 Proc. in Wasser Lösliches und 78—80 Proc.

darin Unlösliches. Durch das Brennen (Rösten) vermehrt sich das Volum der Kaffeebohnen fast um die Hälfte, d. h. 750 Grm. roher Kaffeebohnen füllen nach dem Brennen circa ein Litermaass. Wie es scheint, ist die Röstung des Kaffees stets mit einer kleinen Einbusse Caffeïn verbunden.

Wenn die Extraction und Bestimmung des Caffeïngehalts nöthig werden sollte, so extrahirt man mit kochendem Wasser (rohe Kaffeebohnen in der Form kleiner Raspelspäne), dampft die erkaltete und dann filtrirte Abkochung auf ein geringeres Volum ein und schüttelt sie mit Chloroform aus. Vergl. Bd. II, S. 225 und 226.

Prof. *Aubert* in Rostock hat über Kaffeebohnen, deren Behandlung, Genuss und Gehalt an Caffeïn, und physiologische Einwirkung auf den thierischen Organismus interessante Mittheilungen gemacht. Er bemerkt: 1) Fast alles in gebrannten gemahlenen Kaffeebohnen enthaltene Caffeïn geht in den heissen wässrigen Aufguss über und in dem Grunde bleibt kaum $1/_5$ zurück. — 2) Bei übermässig starkem Rösten geht nur wenig Caffeïn verloren. In 100,0 Gm. sehr stark gerösteter Kaffeebohnen betrug der Caffeïngehalt 0,927, in schwach gebrannten dagegen 0,987 Gm. Aus stark gebrannten Bohnen wird das Caffeïn leichter ausgezogen als aus schwach gebrannten. Nimmt man ein gleiches Gewicht stark oder schwach gerösteter Bohnen (ohne auch den durch starkes Brennen bedingten grösseren Gewichtsverlust zu berechnen), so ist der Aufguss aus ersterem sogar ein wenig reicher (0,862 gegen 0,828). Hiermit widerlegt sich die Behauptung von *Liebig*, dass in stark gerösteten Bohnen kein Caffeïn vorhanden sei, vollständig. — 3) Die übrigen extrahirbaren Bestandtheile der gerösteten Kaffeebohnen verhalten sich bei schwach und stark geröstetem Kaffee nicht anders. Es wird bei beiden die grösste Menge extrahirbarer Substanz durch den heissen Aufguss ausgezogen und im Grunde bleibt nur der vierte, manchmal nicht einmal der sechste Theil. Die Gesammtmenge der extrahirbaren Substanz ist in stark gerösteten Kaffeebohnen fast genau so gross wie in schwach gerösteten Bohnen (17,71 Proc. gegen 17,61 Proc.).

Nach *Aubert*'s Berechnungen würde man in einer Tasse Filtrat aus 16,66 Gm. geröstetem Kaffee ungefähr 0,10 bis 0,12 Gm. Caffeïn zu sich nehmen. (In einer Tasse Theeinfusum aus 5,0 bis 6,0 Gm. Theeblättern ist nach *Aubert*'s Untersuchungen dieselbe Menge vorhanden. Derselbe erhielt nämlich aus dem Aufgusse von Peccotheeblättern, nach holländischer Manier gefertigt, mittelst Chloroforms 1,967 Proc. und 2,15 Proc., mittelst Bleiessigs 1,185 Proc. Die Abkochung des Theeblätterrückstandes nach dem Infundiren gab mit Chloroform 0,182 und 0,408 Proc., so dass also die Gesammtquantität 2,149 und 2,453 Proc. beträgt.) *Aubert* glaubt, dass die Wirkung des Kaffeefiltrates nicht aus der des Caffeïns erklärt werden kann, indem sich vielmehr im Kaffeefiltrate noch Stoffe von physiologischer Wirkung finden. Nach den angestellten Versuchen starben Kaninchen in sehr kurzer Zeit unter grosser Unruhe, Zittern und Convulsionen nach voraufgegangener Steigerung von Puls- und Athemfrequenz in Folge von Injection von 10 CC. Kaffeefiltrat, welches 0,04 Gm. Caffeïn

enthält, während 0,05 Gm. Caffeïn, in gleicher Weise applicirt, bei Kaninchen keine erheblichen Erscheinungen und niemals den Tod bewirkt. Beim Menschen wirkt eine aus 50 Gm. gerösteter Bohnen bereitete Tasse Kaffee, entsprechend 0,425 Gm. Caffeïn, intensiver als eine grössere Dosis Caffeïn und ruft Uebelkeit, Kopfschmerz, Schwindel, Zittern und Taubheit in den Extremitäten, fliegende Hitze hervor, welche Symptome erst in 4 Stunden völlig beseitigt werden. Kaffeeaufguss wirkt auf die Darmbewegung fördernd, Caffeïn nicht. Die mit Chloroform extrahirte, in Alkohol oder Wasser löslichen Rückstände des Kaffeefiltrates rufen, wenn sie bei Kaninchen in die Drosselader eingespritzt werden, Convulsionen, Herzstillstand und Athemnoth, aber keinen Tetanus, wie Caffeïn, hervor. Möglicher Weise sind an der Wirkung dieses caffeïnfreien Rückstandes und des Kaffees überhaupt, wie bei der Bouillon, die Kalisalze wesentlich betheiligt. Nach *Payen*, *Liebig* und *Voit* liefert der Kaffee über 3 Proc. Asche (was auch mit *Aubert*'s Ermittelungen harmonirt), wovon nach *Payen* und *Lehmann* 50 Proc. Kali sind. Im Kaffeeaufgusse würden danach 1,5 Proc. Kali sein.

Ein bemerkenswerthes Erkennungsmittel eines Aufgusses oder Präparats aus gebranntem Kaffee ist neben dem Caffeïngehalt (nach *Personne*) ein Methylamingehalt. Man isolirt das Methylamin durch Destillation des Kaffeeaufgusses oder Kaffeeextrakts mit Kalk oder Magnesia; die starken Alkalien, wie Kali und Natron, dürfen zu dieser Operation nicht verwendet werden, denn sie würden, indem sie selbst auf das möglicherweise noch vorhandene Caffeïn zersetzend wirken, mehr Methylamin liefern, als schon präexistirt. Das Destillat wird mit Salzsäure gesättigt, eingetrocknet, der Rückstand mit absolutem Weingeist behandelt, der Auszug verdunstet, der Verdunstungsrückstand wieder in Wasser aufgenommen und das Alkaloid mit Platinchlorid gefällt. Der aus salzsaurem Methylamin und Platinchlorid bestehende Niederschlag enthält 41,68 Proc. Platin.

Verfälschungen der Kaffeebohnen. Imitirte Kaffeebohnen. Man hat sowohl gute, als auch (und ganz besonders) schlechte Kaffeesorten, wie Triage (aus zerbrochenen und schwarzen Bohnen bestehenden Kaffee) und marinirten Kaffee (Brennkaffee), mit den Kaffeebohnen täuschend ähnlichen Kunstproducten aus Mehl, Thon und Sand, den gebrannten Kaffee mit solchen Producten aus Mehl, Cichorien, erschöpftem Kaffeesatz, Sand, Thon vermischt angetroffen. Beimischungen von kleinen Steinen, Thonstückchen sind nicht selten. Jene Kunstproducte lassen sich leicht erkennen, wenn man 50—100 aus der Mitte des Kaffeevorraths herausgenommene Bohnen auf einen flachen Porcellanteller, welcher warmes Wasser enthält, legt, so dass sie Reihen bilden, und sie einen halben Tag oder länger bei Seite stellt. Die künstlichen Bohnen werden nicht ermangeln, aus einander zu fallen oder zu zerfliessen.

Eine künstliche Grünfärbung der Kaffeebohnen ist häufig beobachtet worden. Als Farbstoffe hat man Indigo, Berlinerblau, Grünspan, Curcuma, Bleichromat verwendet. Chloroform würde Indigoblau, dagegen Pottäschenlösung Berlinerblau mit gelber Farbe lösen und beim Ansäuern mit Salzsäure wieder fallen lassen und sich blau färben. Verdünnte

Salpetersäure würde Grünspan und Bleichromat lösen, Curcuma sich durch sein Verhalten gegen Alkali, Salzsäure und Borsäure erkennen lassen.

Das Rollen des Kaffees in Fässern mit Bleikugeln, um den Bohnen ein besseres Ansehen zu geben, scheint wohl eine müssige Nachricht zu sein.

Marinirte (durch Seewasser geschädigte) Kaffeebohnen erkennt man an dem bedeutenden Silberchloridniederschlage, welchen man in dem kalten filtrirten Aufguss nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat erzeugt.

Gemahlener gebrannter Kaffee wird mit Surrogaten des Kaffees, wie den gerösteten Wurzeln der Cichorie, des Löwenzahns, der Runkelrübe, der Mohrrübe, gerösteten Erbsen, Eicheln, Roggen, Gerste, verfälscht. Da der gebrannte und gemahlene Kaffee mit etwas Wasser befeuchtet, auch nach gelindem Erwärmen, beim Drücken in der Hand nicht zusammenballt, wohl aber die erwähnten Surrogate, so lässt sich eine Fälschung damit leicht erkennen. Schüttet man ferner den Kaffee in einem Trinkglase in kaltes Wasser und rührt zwei Minuten um, so werden die Kaffeepartikel an die Oberfläche des Wassers steigen, die Surrogate zu Boden sinken, letztere auch das Wasser stark braun färben.

Der Rationskaffee für die Französische Armee ist ein gemahlener Kaffee mit etwas Zucker und Cichorie versetzt und durch Pressen in Tafeln geformt. Ein solches Präparat, zu Pulver gerieben, kann nicht in der vorbemerkten Weise geprüft werden.

Da Erbsen, Eicheln, Roggen, Gerste Stärkemehl enthalten, würde der 40° warme Aufguss nach dem Filtriren mit einigen Tropfen Jodtinktur versetzt, blaue Jodstärke fallen lassen.

Die quantitative Bestimmung des dem Kaffee beigemischten Cichorienkaffees geschieht in der Weise, dass man 10,0 Grm. des Gemisches in einer Flasche mit 90,0 Grm. kaltem Wasser (von 15 bis 18° C.) übergiesst und unter bisweiligem Schütteln genau 2 Stunden bei mittlerer Temperatur stehen lässt, dann filtrirt und mit soviel kaltem Wasser den Filterinhalt nachwäscht, dass das Filtrat 100,0 Grm. beträgt. Dieses letztere wird im Wasserbade eingedampft und völlig trocken gemacht. Der Verdampfungsrückstand aus reinem in ein mittelfeines Pulver verwandeltem Kaffee beträgt höchstens 2,0 Grm., aus reinem Cichorienkaffee aber durchschnittlich 5,0 Grm., aus einem Gemisch von Kaffee und Cichorienkaffee zu gleichen Theilen 3,5 Grm. Was das Gewicht des Verdampfungsrückstandes über 2,0 Gm. beträgt mit 3,3 multiplicirt, ergiebt die Menge der beigemischten Cichorie. Betrug z. B. das Gewicht des Verdampfungsrückstandes 2,75 Gm. aus 10,0 Gm. des Kaffees, so sind diesem $(2{,}75 - 2) \times 3{,}3 = 2{,}475$ Gm. oder 24,75 Proc. Cichorienkaffee beigemischt. In einem Versuche waren 15,0 Grm. Kaffee mit 5,0 Grm. Cichorienkaffee gemischt, der Verdampfungsrückstand von 10,0 Grm. des Gemisches betrug 2,75 Grm. Ist die obige Berechnung auch nicht absolut genau, so erweist sie sich doch in der Praxis als ausreichend.

Die Untersuchung des Cichorienkaffees auf Verfälschungen, wie mineralische Substanzen, Braunkohle, Torf, unbrauchbare Knochenkohle, geröstete Eicheln, kann zunächst nach dem so eben angegebenen Verfahren geschehen. Eine zweistündige Maceration mit Wasser von mittlerer Temperatur ergiebt 48—52 Proc. trocknes Extract. Das Gewicht der Asche geht über 6 Proc. nicht hinaus, gewöhnlich beträgt es nur 4 Proc. Eine Verfälschung mit Stärkemehl enthaltenden Substanzen wird durch die Jodreaction erkannt. Geröstete Runkelrübenrückstände aus der Zuckerfabrikation als Zusatz zum Cichorienkaffee werden eine geringere Extractausbeute verursachen.

Chokolade. Cacao. Cacaosamen, Cacaobohnen, kommen von verschiedener Qualität in den Handel. Sie werden einer gelinden Röstung unterworfen, von den Schalen befreit und bei einer Wärme von ungefähr 60° C. zu einer feinen unfühlbaren Masse zerrieben, welche in tafelförmigen Blöcken als Cacaomasse in den Handel kommt. Diese Masse in der Wärme mit gleichviel Zucker und kleinen Mengen Gewürz, wie Zimmt, Gewürznelken, Vanille, gemischt, kommt ebenfalls von verschiedener Qualität unter dem Namen Chokolade, Gewürzchokolade, Vanillechokolade etc. in den Handel. Die beste und feinste Chokolade wird aus Caracascacao bereitet. Diese Chokolade kann in sehr vielen Fällen an der gelblichen Farbe, welche der weingeistige Auszug annimmt, erkannt werden, denn die Chokolade aus den Cacaosorten Maragnan, Guyana und Trinidad geben violettfarbige Tincturen.

Die Farbe der Chokolade ist rothbraun; Geschmack und Geruch sind eigenthümlich und angenehm. Die Chokolade war von jeher Verfälschungen unterworfen. Verfälschungsmittel sind: geröstetes Getreidemehl, besonders Gerstenmehl oder Maismehl, geröstetes Mehl von Hülsenfrüchten, geröstetes und nicht geröstetes Stärkemehl, Dextrin, geröstete Eicheln, gepulverte echte Kastanien, fein zerriebene Weinbeerkerne, Erdmandeln, Wallnüsse, Bucheckern, Cacaoschalenpulver, Ocher, Thon, Mennige etc. Statt mit Rohrzucker ist die Chokolade vielleicht mit Stärkezucker versetzt.

Die stärkemehlhaltigen Verfälschungsmittel lassen sich theils an der Form und Art der Stärkemehlkügelchen, theils durch die Reaction des Stärkemehls mit Jod erkennen. Die Chokolade enthält zwar auch Stärkemehl, es giebt aber der 40° C. warme Aufguss nach dem Filtriren keine deutliche Reaction mit Jod. *Reinisch* giebt folgendes Verfahren zur Entdeckung stärkemehlhaltiger Verfälschungen an: Man erhitzt einen Theil Chokolade mit 10 Theilen Wasser zum Kochen, lässt die Lösung erkalten, wobei sich ein röthlich brauner Absatz bildet, und giesst sie nun auf ein Filter von gewöhnlichem Filtrirpapier; war die Chokolade unverfälscht, so filtrirt die Flüssigkeit ziemlich schnell durch, das Filtrat erscheint klar, und hellroth gefärbt, besitzt einen angenehmen süssen Geschmack nach Cacao und auf dem Filter bleibt eine braune Masse zurück, welche nach dem Trocknen ein leichtes röthlichbraunes, nicht zusammengebackenes

Pulver zurücklässt. War die Chokolade verfälscht, so filtrirt nur sehr langsam eine trübe, schmutziggelbe Flüssigkeit, von widerlich süssem Geschmacke durch und auf dem Filter bleibt ein zäher Kleister zurück, welcher nur sehr langsam austrocknet und eine zähe zusammengebackene Masse zurücklässt. Je mehr die Chokolade mit geröstetem Mehl verfälscht war, um so zäher ist die Abkochung.

Ein sicherer Weg zur Erkennung und Bestimmung der Stärkemehlsubstanzen ist die mikroskopische Prüfung. Die Stärkemehlkörnchen des Cacao haben einen 20—25 mal kleineren Durchmesser als die grösseren Kartoffelstärkemehlkörnchen. Man zerdrückt und zerreibt ein bohnengrosses Stück unverfälschter Chokolade, extrahirt es mit Aether, dann mit Weingeist und benetzt es mit einigen Tropfen Jodwasser. Von dieser Masse prüft man eine kleine Menge unter dem Mikroskop bei 500facher Vergrösserung, um über Form und Grösse der Stärkemehlkörnchen Kenntniss zu erlangen. Dann macht man mit der verdächtigen Chokolade Parallelversuche. Enthält die Chokolade Zucker, so behandelt man das bohnengrosse und zerriebene Stück zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und zuletzt mit Aether, ehe man mit Jodwasser anfeuchtet.

Da die Reihe der Verfälschungsmittel der Chokolade eine ziemlich lange ist, auch Cacaomehl (des fetten Oeles durch Auspressen zum grössten Theile beraubte Cacao) mit dem Fette junger Rinder gemischt als Chokolade in den Handel gebracht wird, so dürfte es stets eine schwierige Sache bleiben, auf chemischem Wege den Nachweis der Verfälschung zu liefern. Dieser ist immer nur der physikalischen Untersuchung, besonders der Prüfung durch den Geschmackssinn vorbehalten. Hier die Anweisungen der Chokoladen-Untersuchung von *Chevallier*, *Sonnenschein* u. a. anzuführen, unterlasse ich, weil sie mir völlig unbrauchbar erscheinen. Bei den Untersuchungen wolle man Parallelversuche mit guter Chokolade niemals unterlassen.

Die im Handel vorkommenden Chokoladenpulver, welche zur Bereitung von Suppen gebraucht werden, sind nie reine Präparate und gewöhnlich Gemische entölten Cacaomehls mit Eicheln oder geröstetem Getreidemehl und Farinzucker. Dass sie ähnliche Gemische sind, wird weder vom Fabrikanten noch vom Kaufmann in Abrede gestellt. Daher kann unter dem Namen Chokoladenpulver überhaupt nur ein Nahrungsmittel von chokoladenähnlichem Geschmack verstanden werden und hier von einer Chokoladenfälschung nicht die Rede sein.

Die Analyse der Cacaobohnen liefert keine Anhaltspunkte für die Untersuchung der Chokolade. Analysen existiren mehrere, jedoch mit sehr von einander abweichenden Resultaten. Nach *Alfr. Mitscherlich* sind in 100 Th. Cacaobohnen enthalten:

Cacaofett .	45—49 Th.	Pigment	3,5—5,0 Th.
Stärke . .	14—18 „	Proteïnverbindungen	13—18 „
Glykose . .	0,34 „	Theobromin . . .	1,2—1,5 „
Rohrzucker .	0,26 „	Asche	3,5 „
Cellulose . .	5,8 „	Wasser	5,6—6,3 „

Lampadius fand 10,91 Proc., *Tuchen* 0,5—0,7 Proc. Stärke. Nach *Tuchen* ist Cacaoroth ein rother Farbstoff bei Guayaquil-, Caracas-, Para- und Trinidad-Cacao, ein violetter bei Surinam- und Maronencacao. Es ist nicht zu übersehen, dass die quantitativen Bestandtheile des Cacao je nach Cultur und Vaterland variiren, es dürfte sich aber die Annahme eines durchschnittlichen Gehalts als ein Maassstab bei Untersuchungen empfehlen, wie z. B. 10 Proc. Stärkemehl, 45 Proc. Fett (starres Oel), 15 Proc. Proteïnverbindungen, 0,75 Proc. Theobromin, 5 Proc. Asche.

Sollte die Bestimmung einzelner Bestandtheile des Cacao oder einer Chokolade gefordert werden, so verfahre man in folgender Weise: Die in ein unfühlbares Pulver verwandelte Cacaosubstanz wird zunächst bei sehr gelinder Wärme (30 bis 40° C.) ausgetrocknet und daraus durch Digestion mit Petroläther bei einer Wärme von 25 bis 30° C. das fette Oel ausgezogen. Der getrocknete Rückstand wird nun mit der geringsten Menge kaltem Wasser (von circa 10° C.) erschöpft, um Zucker, Dextrin zu beseitigen, dann mit Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Lösung enthält das Theobromin (Bd. II, 226) und Cacaoroth. Der Rückstand der Cacaosubstanz aus dieser Operation wird nun mit Wasser, welches mit 1 Proc. Schwefelsäure angesäuert ist, eine Stunde hindurch auf 100° C. erhitzt, um das Stärkemehl in Glykose zu verwandeln und zu bestimmen. Der Rest des Rückstandes der Cacaosubstanz wird mit Aetzalkalilösung behandelt, behufs Auflösung der Proteïnstoffe.

M i n e r a l i s c h e S t o f f e, wie Ocher, Thon, Mennige, welche weniger in einer Chokolade als in einem Chokoladenpulver als Verfälschungen vorkommen, werden in der Asche aufgefunden. Nun findet man in der Chokolade nicht selten K u p f e r, M e s s i n g, E i s e n in kleinen metallischen Partikeln und als feinen Staub, welche nichts weiter als Detrit von den metallenen Apparaten sind, in welchen die Chokolade fabricirt wurde. Von diesen Metallen geben Kupfer und Messing, wären sie bis zu $^1/_2$ Proc. im staubfeinen und oxydirten Zustande vorhanden, Anlass zur Beanstandung. Die mit Aether behandelte Chokolade wird mit 5proc. Essigsäure übergossen und 1—2 Stunden digerirt, nach dem Erkalten filtrirt und im Filtrum das Kupfer bestimmt. Das im metallischen Zustande vorhandene Kupfer ist gerade nicht gesundheitsschädlich. Die ganze Menge des Metalls wird in der Asche bestimmt.

Sachregister.

Druck von Hüthel & Legler in Leipzig.

Druckfehler und Verbesserungen.

Band I.

Seite 27, 14. Zeile von oben lies Natronacetat statt Natronaceat.
„ 29, in der Mitte lies Natronarseniitlösung statt Natronarsenitlösung.
„ 76, 16. Zeile von oben, lies 9 statt 6.
„ 77, 3. Zeile von oben lies halben statt gleichen.
„ 102, unter „chlorsaurer Baryt" ist die Verunreinigung mit Chlorbaryum zu erwähnen.
„ 126, 14. Zeile von oben setze vor Eisenvitriollösung: aus 3,9 Grm. bereitete. 15. und 16. Zeile setze 5,0 statt ½ oder 0,5.
„ 183, sub 5) setze $2CrO^3$ statt 2CrO.
„ 198, Zeile 9 von oben setze Quecksilberoxydul statt Quecksilberoxyd.
„ 220, Zeile 17 von unten streiche circa.
„ 276, Zeile 23 von unten setze 1,700 statt 1,435.
„ 356, lies Ruthenoxyd statt Ruthenoxd.
„ 365, Zeile 15 von unten setze 6 statt 5.
„ 387, Zeile 4 von unten setze 15CC. statt 10CC.
„ 625, Zeile 3 und 4 sub 9) streiche: in einen Kolben.